

**Untersuchungen zur Komplexbildung von
quellungsfähigen Schichtsilicaten mit
aromatischen Kohlenwasserstoffen,
n-Alkanolen und Polyvinylalkohol**

Hans Stange

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554604_0028

UNTERSUCHUNGEN ZUR KOMPLEXBILDUNG VON QUELLUNGS-
FÄHIGEN SCHICHTSILICATEN MIT AROMATISCHEN KOHLEN-
WASSERSTOFFEN, n-ALKANOLEN UND POLYVINYLALKOHOL

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Chemie Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Hans Stange
aus
Augsburg

München
1973



1. Berichterstatter : Prof. Dr. Armin Weiss
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 7. 1973

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Armin Weiss

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlichst für die Themensetzung und seine verständnisvolle Anleitung, seinen freundschaftlichen Rat und sein Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Lagaly bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen sehr verbunden.

Ferner gilt mein Dank auch meinen Kollegen im hiesigen Arbeitskreis für ihre mir entgegengebrachte freundliche Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsübersicht	1
A. Einleitung	5
I. Die als Modelle verwendeten Schichtsilicate	7
II. Einlagerungsverbindungen	10
B. Die verwendeten Materialien und Methoden	12
I. Die verwendeten Schichtsilicate	12
1. Montmorillonite	12
2. Darstellung von homoionischen Natrium- und Calciummontmorilloniten	13
3. Aerosil-, Aluminiumoxid- und Titandioxidpräparate	14
II. Die verwendeten kationischen Tenside	15
1. Alkylpyridiniumverbindungen	15
1.1 Darstellung der Tosylester der Alkohole $n_C = 1$ bis $n_C = 18$	15
1.2 Alkylierung von Pyridin	16
2. Die verwendeten polaren Komplexbildner	16
3. Polyvinylalkohol (PVA)	17
3.1 Bestimmung von PVA-Konzentrationen	17
III. Darstellung der homoionischen N-n-Alkyl-pyridinium-montmorillonite	
IV. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte	22
1. Die analytische Charakterisierung	22
2. Die röntgenographische Charakterisierung	22
V. Untersuchungen an Alkyl-pyridinium-beidellit Schicht-solvatkomplexen mit polarisiertem Infrarotlicht	23
1. Herstellung der Orientierungspräparate von Beidellit	24
2. Technische Durchführung der IR-Messungen	25

C. Ergebnisse	27
I. Alkyl-pyridinium-montmorillonite	27
1. Schichtabstände der N-n-Alkyl-pyridinium-montmorillonite	27
2. Die Monoschichtkomplexe	31
3. Die Dischichtkomplexe	34
4. Die Schichtabstände um 21,5 Å (pseudo-tri-'molekulare' Schichten)	36
5. Zusammenhang zwischen Schichtladung und C-Atomzahl im Kation beim Übergang Monoschicht-in Dischicht- und Dischicht- in Trischichtkomplexe	37
6. Ergebnis der IR-Untersuchungen	48
II. Komplexe von N-n-Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten mit polaren organischen Molekülen (Schichtsolvate)	53
1. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten mit Benzol	53
1.1 Deutung der Schichtabstände durch Einbau diskreter Benzolschichten in die Alkyl-pyridinium-komplexe	59
1.2 Versuch zur Deutung der stufenweisen Schichtabstandsänderungen durch die Anordnung der Alkyl-pyridinium-ionen	63
1.3 Deutung der Schichtabstände durch die Struktur von kristallinem Benzol	76
2. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten mit Methylbenzolen	83
2.1 Komplexe mit Toluol und Mesitylen	83
2.2 Überprüfung der Orientierung der Pyridiniumringe der Kationen zu den Silicatschichten mit IR-Dichroismusmessungen	89
2.3 Stufenweiser Abbau von Schichtsolvatkomplexen des Toluols	90

2.4 Komplexe mit o-, m- und p-Xylol	92
3. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-montmorilloniten mit Pyridin, 2-, 3- und 4-Picolin	99
4. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-montmorilloniten mit Nitrobenzol und Nitrotoluol	102
5. Komplexe mit Naphthalin, Anthracen, o-Nitrophenol, Benzonitril und Acetonitril	107
6. Schichtsolvatkomplexe des Alkylpyridiniumbeidellits mit Alkanolen	110
6.1 Stöchiometrische Verhältnisse in den Alkanolkomplexen	112
7. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-beidellit mit n-Alkylaminen	117
D. Adsorption von Polyvinylalkohol an Festkörpergrenzflächen	121
I. Adsorptions- und Flockungsmechanismus durch Polymere	121
1. Adsorption	121
2. Flockung	124
3. Problemstellung für eigene Untersuchungen	125
II. Adsorption von Polyvinylalkohol an starren oxidischen Oberflächen	126
1. Adsorption von Polyvinylalkohol an Aluminiumoxid	126
2. Adsorption von Polyvinylalkohol an Siliciumdioxid-oberflächen	130
3. Adsorption von Polyvinylalkohol an Titandioxid-oberflächen	132
3.1 Deutung der Adsorptionsisothermen für sphärische Adsorptionsmittel	133
4. Adsorption von Polyvinylalkohol an kolloidal verteiltem Natriummontmorillonit und Beidellit in Wasser	135

4. 1 Röntgenographische Untersuchungen der Schicht- silicate nach der Adsorption von Polyvinylalkohol	142
4. 2 Diskussion der Adsorptionsisothermen und Versuch zu ihrer Deutung	142
4. 3 Strukturänderungen der adsorbierten Polyvinylalkohol- moleküle in den kristallinen Bereichen des PVA-Na- trium-Beidellits	144
E. Literaturverzeichnis	147

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit werden die Bildung und Eigenschaften von Alkylpyridiniumschichtsilicaten sowie deren Komplexbildung mit Aromaten, Alkanolen und n-Alkylaminen beschrieben.

Die Verbindungen lassen sich in zwei Klassen einteilen :

- 1.) Nichtsolvatisierte N-n-Alkylpyridiniumsilicate mit einer systematischen Variation der C-Atomzahl in der Alkylkette (n_C) von $n_C = 0$ bis $n_C = 18$.
- 2.) Solvatkomplexe der unter 1.) genannten Verbindungen mit aromatischen Neutralkmolekülen.

Durch die Auswahl von Montmorilloniten mit verschiedener Ladungsdichte konnte auch deren Einfluß auf die Komplexbildungsreaktionen mit einbezogen werden. Je nach Flächendichte der Schichtladung werden unterschiedliche Gruppen nichtstöchiometrischer Verbindungen erhalten.

Insgesamt wurden ca. 70 neue Verbindungen und mehr als 500 daraus erhaltene Komplexe beschrieben. Alle Verbindungen lassen sich durch ihr Röntgendiagramm charakterisieren. Zu einem erheblichen Teil wurden die Verbindungen klassisch analytisch überprüft. Über die Anordnung der Zwischenschichtkationen in der Komplexstruktur lassen sich gesicherte Aussagen machen, die im folgenden am Beispiel der Beidellitverbindungen zusammengefaßt sind.

In den untersuchten N-n-Alkyl-pyridinium-beidelliten mit Alkylkettenlängen $n_C = 8$ wird von den Kationen eine 'monomolekulare' Schicht ausgebildet. Messungen des IR-Dichroismus zeigen, daß die Pyridinringe parallel zu den Silicatoberflächen liegen. Bei Kationen mit längeren Alkylketten bilden sich 'dimolekulare' bzw. 'trimolekulare' Schichten.

Die Alkyl-pyridinium-schichtsilicate bilden mit fast allen polaren organischen Verbindungen Komplexe. Als polarer Anteil genügt schon das π -Elektronensystem eines Aromaten. Untersucht wurde die Komplexbildung mit Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Pyridin, 2-, 3-, 4-Picolin, Benzonitril, Acetonitril, Naphthalin, Anthracen, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, o-Nitrophenol, Äthylen-glycol, Glycerin, n-Alkanolen und n-Alkylaminen.

Für die Komplexbildung ist die Struktur der Alkyl-pyridinium-Schichtsilicate ein entscheidender Faktor. Nur bei einer 'di- oder trimolekularen' Anordnung der Alkylpyridiniumionen im Schicht-zwischenraum können Komplexe gebildet werden. Es bleibt fraglich ob für diesen Befund kinetische Hemmungen der Festkörperreaktion verantwortlich sind. Viele Einzelbeobachtungen deuten in diese Richtung.

In den Solvatkomplexen sind die aromatischen Neutralkomplexe quasikristallin geordnet. Die Anordnung lässt sich mit den Kristallstrukturen der reinen Komplexbildner bei tiefen Temperaturen vergleichen. Die Aromatenmoleküle werden dementsprechend schichtweise zwischen die Silicatschichten eingebaut.

Die Kationen bilden 'dimolekulare' Schichten, deren Alkylketten sind im Mittel unter einem Winkel von $\alpha = 35^\circ$ zur Schichtebene geneigt. Die Ketten passen sich durch Einbau von Kinken an die Molekülgestalt des Komplexbildners an. Der ausgeprägte Schichtcharakter und die Anpassung der Alkylketten an die Aromatenstrukturen zeigte sich auch beim partiellen Abbau der Solvatkomplexe. Vom Hexadecylpyridinium-beidellit-toluol-Komplex z. B. konnten fünf verschiedene Phasen mit einer unterschiedlichen Anzahl von diskreten Toluolschichten im Schichtzwischenraum isoliert werden.

Andere Verhältnisse werden beobachtet, wenn die eingelagerten Moleküle selbst Kettenmoleküle sind. Bei der Komplexbildung mit Alkanolen besteht ein stöchiometrischer Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge des Alkanols und der Zahl der aufgenommenen Moleküle. Letzte sinkt von acht Molekülen pro Elementarzelle beim Methanol auf 2,75 beim n-Pentanol. Vom n-Pentanol bis zum n-Tri-decanol bleiben die Molekülzahlen konstant. Mit noch höheren Alkanolen ergeben sich zwei Komplextypen, deren Existenzbereich durch das Verhältnis der Alkylkettenlängen im Alkanol und im Alkylpyridinium-ion bestimmt wird. Bei sehr unterschiedlichen Kettenlängen werden nur zwei Moleküle pro Elementarzelle aufgenommen, bei vergleichbarer Kettenlänge dagegen im Mittel doppelt so viel.

n-Alkylamine lassen sich wie die Alkanole als Komplexbildner verwenden. Die Genauigkeit der Ergebnisse wird bei den Komplexen mit n-Alkylaminen durch die nur schwer vermeidbare Kohlendioxid-aufnahme während der Dauer der Röntgenaufnahme beeinträchtigt.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde die Komplexbildung von Schichtsilicaten mit Polymeren untersucht. Im Vordergrund stand dabei der Mechanismus der Flockung kolloidaler Systeme durch Polymermoleküle. Als Modellpolymeres wird hier Polyvinylalkohol verwendet.

Das allgemein angenommene Verbrückungsmodell, das durch die Ausbildung von Polymerschleifen auf Festkörperoberflächen (Loops) gekennzeichnet ist, kann durch Untersuchungen an diesem PVA-Schichtsilicat System nicht widerlegt werden. Beim Entwässern der

PVA-Schichtsilicate verändern die Polymermoleküle im Schichtzwischenraum des Beidellits ihre Konformation. Aus den röntgenographisch bestimmbar en Änderungen des Zwischenschichtvolumens und der Tatsache, daß sich beim Eintritt von Jod und Wasserdampf der Beidellit-PVA-Komplex ähnlich wie der Borsäure-PVA-Komplex blau färbt, wird geschlossen, daß die PVA-Moleküle auch hier die Form einer Helix annehmen.

A. Einleitung

Die in der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Ergebnisse sind unter zwei Gesichtspunkten zu sehen :

1. In den letzten Jahren hat die Bedeutung von Tensiden in einem ungewohnten Maße zugenommen. Bei der Deutung ihrer Wirkung ist man allerdings auch heute noch in den meisten Fällen auf stark vereinfachte und hypothetische Modelle angewiesen. Zur Aufklärung sind zwar viele Eigenschaften von Tensidlösungen weitgehend untersucht und wiederholt auch Veränderungen von Benetzungswärmen, Randwinkeln und spezifischen Oberflächen gemessen worden, dabei konnten aber nur Tensidstrukturen und deren Einflüsse auf die Lösungsmittel erhellt werden. Die Vorgänge an den Festkörperoberflächen sind lediglich in groben Zügen bekannt. Die Schwierigkeit liegt darin, daß geeignete Modellsubstanzen recht selten sind. So sind die an SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 und Graphit bisher erhaltenen und veröffentlichten Werte wenig einheitlich, weil die Untersuchungen an unterschiedlich vorbehandelten Präparaten durchgeführt worden sind. Man hat darum als Modelloberflächen auch Teflon, Polyäthylen und andere hochpolymere Stoffe herangezogen, von denen von groben mechanischen Störungen freie Oberflächen erzeugt werden können. Diese sind allerdings nicht sehr vielseitig einzusetzen, weil sie nur hydrophoben Charakter haben, und elektrostatische Wechselwirkungen nicht in dem Maße ausgeprägt wirksam sind wie bei anorganischen Festkörperoberflächen.

Eine für Oberflächenwechselwirkungen geeignete Grenzfläche sollte mindestens die nachfolgenden Bedingungen erfüllen.

- a.) Die Anordnung der Atome an der Grenzfläche sollte bestimmbar sein,
- b.) Die Abweichungen der chemischen Zusammensetzung an der Grenz-

fläche vom Kristallinneren sollte zu erfassen sein,

c.) Die Grenzfläche sollte unter normalen Bedingungen stabil sein,

d.) Adsorptions- und Austauschigenschaften der Grenzfläche sollten reversibel und reproduzierbar sein.

Von allen bekannten Verbindungen erfüllen diese Bedingungen nur die zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigten plättchenförmigen Schichtsilicate hinreichend gut. Sie werden in der vorliegenden Arbeit als Modelle für die Wechselwirkung mit kationischen Tensiden verwendet.

2. Bei den Fragen nach der Entstehung des Lebens scheinen Verbindungen eine Schlüsselstellung einzunehmen, die entweder metastabile, zufällig gebildete organische Verbindungen stark anreichern und speichern können, oder die sich selbst und nach Möglichkeit in ihnen fixierte katalytische Potenzen selbst vervielfältigen können. Beide Fähigkeiten, die Anreicherung und Speicherung und die Selbstvervielfachung ist in den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Schichtsilicaten realisiert. Sie können bis zu 50 % ihres eigenen Gewichtes an organischen Verbindungen wie z. B. Proteine, Lipide usw. in das Kristallinnere aufnehmen und speichern. (1) Sie können sich andererseits durch ihre Fähigkeit zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung (2) unter geeigneten Bedingungen vervielfachen, und ihre katalytischen Aktivitäten wie z. B. Oxidase-, Reduktase-, Hydrolase- und Proteasewirkung 'vererben'. (3) Daß diesen Verbindungen auch in den meisten religiösen Traditionen der Menschheit eine Bedeutung im Zusammenhang mit der Entstehung des Lebens eingeräumt werden, hat dabei nur kulturhistorische Bedeutung. (4)

1. Die als Modelle verwendeten Schichtsilicate

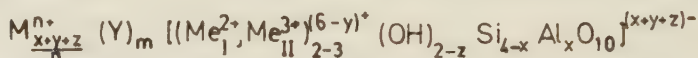
Die hier in Frage kommenden Silicate bilden typische Schichtengitter. Innerhalb der einzelnen Schichten sind die Siliciumatome tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Drei dieser Sauerstoffatome gehören gleichzeitig jeweils auch zu benachbarten Tetraedern. Auf diese Weise werden zweidimensional unendliche Tetraederschichten mit der stöchiometrischen Zusammensetzung Si_2O_5 gebildet. (1) Jeweils zwei solcher Tetraederschichten, die parallel und mit den Tetraederspitzen zueinander angeordnet sind, werden über gemeinsame Kationen miteinander verknüpft. Die im allgemeinen oktaedrisch koordinierten Kationen sättigen ihre oktaedrische Koordination durch Einführung von OH-Gruppen ab. (Abb. 1) Zu jeder Si_4O_{10} -Einheit gehören drei oktaedrische Plätze. Um die negative Ladung zu kompensieren, werden sechs positive Ladungen benötigt, die entweder durch drei zweiwertige oder zwei dreiwertige Kationen geliefert werden. Die erste der beiden Möglichkeiten führt zu den sogenannten trioktaedrischen Typen, die zweite zu den dioktaedrischen Typen. Die einzelnen Silicatschichten, die auf diese Art gebildet werden, sind elektrisch neutral. Durch isomorphe Substitution auf den verschiedenen Gitterplätzen können jedoch negative Ladungen entstehen:

- a) Oktaedrisch koordinierte dreiwertige Kationen (z. B. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) können durch die gleiche Zahl zweiwertiger ersetzt sein.
- b) Tetraedrisch koordinierte Si-Atome können durch dreiwertige Ionen geeigneter Größe, vor allem durch Al^{3+} vertreten sein.
- c) Anstelle von OH-Ionen können O^{2-} -Ionen eingebaut sein.

In allen Fällen wird dadurch eine negative Überschußladung innerhalb der einzelnen Schichten erzeugt, d. h. die Schichten werden zu zweidimensionalen unendlichen Anionen.

Zum Ladungsausgleich müssen äquivalente Mengen Kationen zwischen die Schichtanionen (Zwischenschichtkationen) eingeführt werden. Die kristall-

chemische Formel der Schichtsilicate kann man daher folgendermaßen verallgemeinern :



ZWISCHEN- SOLVAT-
SCHICHT- FLÜSSIG-
KATION KEIT

S I L I C A T S C H I C H T

Als Folge der Solvatationstendenz der Zwischenschichtkationen und wegen des Raumbedarfs der Solvatmoleküle kann sich der Schichtabstand mit der Art und Menge der aufgenommenen Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich verändern. Dieses Phänomen bezeichnet man als eindimensionale innerkristalline Quellung. Einzelheiten dieses Quellungsverhaltens werden hauptsächlich durch die folgenden Faktoren bestimmt :

- a) Die Summe (x + y + z) der in den Teraeder- und Oktaederplätzen substituierten Plätze,
- b) die Wertigkeit (n) der austauschbaren Kationen,
- c) die Art der oktaedrisch koordinierten Kationen Me_1 und Me_2 , und
- d) das Verhältnis x : y

Die Faktoren c) und d) sind dabei weniger gewichtig als die Faktoren a) und b). Ladungstypen, bei denen die Ladung im wesentlichen durch Substitution der Siliciumatome durch dreiwertige Metalle (x ≫ y) erreicht wird, nennt man beidellitisch, den umgekehrten Fall (x ≪ y) nennt man montmorillonitisch.

Für montmorillonitische Schichtsilicate liegt die Ladung pro $(Si, Al)_4O_{10}$ -Einheit zwischen 0,25 und 0,55, der entsprechende Bereich der Vermiculite ist 0,55 bis 0,70, über der Ladung von 0,70 beginnen die Glimmer. Die niedriger geladenen Silicate haben vorwiegend montmorillonitische Ladungsverteilung. Die Zunahme der Ladung (x + y) begünstigt den beidellitischen Typ.

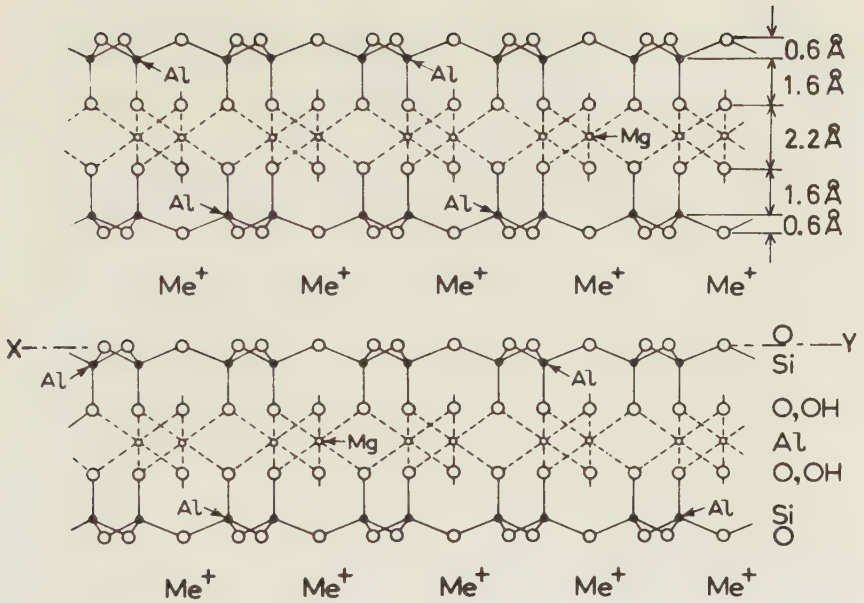


Abb. 1 Schematische Darstellung der Struktur glimmerartiger Schichtsilicate

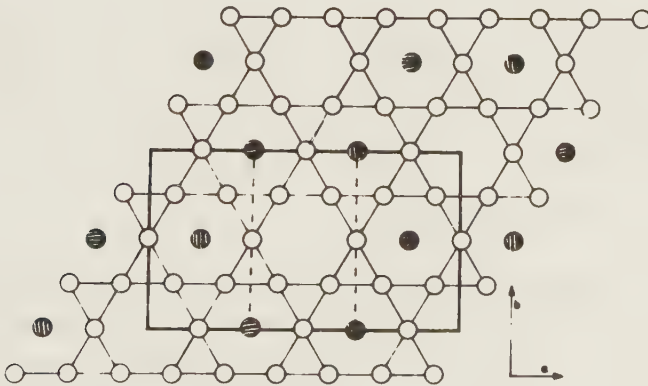


Abb. 2 Anordnung der Sauerstoffatome in glimmerartigen Schichtsilicaten in der Ebene x-y der Abb. 1, idealisiert.

Für die Zwischenschichtkationen stehen mehrere gleichwertige Plätze zur Verfügung, von denen zumindest bei den niedrig geladenen Schichtsilicaten nur ein Teil besetzt ist. Im solvatisierten Zustand können daher die Zwischenschichtkationen leicht von einer Position zur anderen wechseln. Sie werden im Schichtzwischenraum beweglich und gegenüber Ionen in einer angebotenen Reaktionslösung austauschfähig.

Statt der Charakterisierung der Silicate durch die Ladung innerhalb einer Silicatfläche kann man daher als direkte Meßgröße das Kationenaustauschvermögen einführen. Die Austauschkapazität (CEC) wird in mval/100 Gramm eines bei 110°C getrockneten Silicates angegeben. Sie liegt bei den Montmorilloniten zwischen 60 und 130 mval/100 Gramm.

Einen direkten Zugang zu den atomaren Dimensionen ermöglicht die Einführung des Begriffs der Äquivalentfläche. Die Äquivalentfläche ist die einem einwertigen Kation im Schichtzwischenraum zur Verfügung stehende Fläche (A^2/e). Sie erlaubt den direkten geometrischen Vergleich mit der Größe und dem Platzbedarf einzutauschender Ionen.

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche wurden nur niedrig geladene Silicate mit Austauschkapazitäten bis 111 mval/100 Gramm Silicat bzw. Äquivalentflächen zwischen 57 und 100 A^2/e verwendet.

II. Einlagerungsverbindungen

Die Verbindungsklasse erhält eine besondere Mannigfaltigkeit dadurch, daß zur Solvatation der Zwischenschichtkationen außer Wasser auch viele polare organische Verbindungen eingesetzt werden können. Durch das Auseinandertreten der Schichtpakete bei der Austauschreaktion wird den in den Schichtzwischenraum eintretenden Molekülen eine

neue Grenzfläche angeboten, deren Größe sich genau angeben lässt. Auf diese Weise entsteht ein besonderer Komplexotyp, mit anorganischen Zwischenschichtkationen und organischen Solvatmolekülen.

Ein zweiter Komplexotyp ergibt sich mit der Einführung organischer Zwischenschichtkationen. Mit diesen wird deren Größe und Gestalt in weiten Grenzen variierbar. Besonders eingehend sind bisher die Anordnungen von n-Alkylammoniumverbindungen an Silicatoberflächen untersucht worden. Bei diesen spielen Ionen-Ionen-, Ionen-Dipol- und van-der-Waalssche Wechselwirkungen eine Rolle. Diese Ergebnisse haben dazu beigetragen, die Wirkungen von Tensiden an Oberflächen besser zu verstehen.

Ein dritter Typ von Komplexen entsteht dadurch, daß die Zahl der zur Solvation befähigten Verbindungen nach der Einführung organischer Zwischenschichtkationen besonders stark ansteigt. (5) In solchen Schichtverbindungen kann der organische Anteil bis zu 50 % des Gesamtgewichtes ausmachen.

In diesem dritten Komplexotyp können die nur auf schwachen energetischen Wechselwirkungen beruhenden sterischen Beziehungen zwischen dem Wirtsgitter einerseits und den kationischen und neutralen Komponenten andererseits besonders günstig studiert werden. Allerdings sind bisher nur besonders einfache Systeme mit unverzweigten Alkylketten im Kation und in den polaren Neutramolekülen untersucht worden. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die sterische Adaption in derartigen Komplexen mit etwas komplizierter gebauten Verbindungen zu studieren. Dazu wurden als Kationen N-n-Alkyl-pyridiniumionen verwendet. Im Vergleich zu den n-Alkylammoniumverbindungen fallen hier die Wasserstoffbrückenbindungen von den Kationen zur Silicatschicht weg. Zugleich wird die polare Endgruppe gegenüber der NH_3 -Gruppe sterisch anspruchsvoller.

Zum Vergleich wurden auch einige Chinolinium- und Isochinolinium-silicate hergestellt. Mit solchen Zwischenschichtkationen kann der Quotient aus vorgegebener Äquivalentfläche : Platzbedarf eines Kations den Grenzwert 1,0 beträchtlich überschreiten.

Schließlich schien die Orientierung kurzer Polymermoleküle an Silicatoberflächen interessant, die konkurrierend sowohl Bindungen zu Silicatoberflächen als auch inner- und intermolekulare Bindungen ausbilden können. Als Modell wurde Polyvinylalkohol mit verschiedenen Kettenlängen und verschiedenem Verseifungsgrad eingesetzt.

B. Die verwendeten Materialien und Methoden

I. Die verwendeten Schichtsilicate

1. Montmorillonite

Die für die Untersuchungen verwendeten Schichtsilicate sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Sie sind durch den Bau der Oktaederschicht, das Kationenaustauschvermögen, ausgedrückt in mval austauschfähig gebundener Ionen pro 100 Gramm getrocknetes Silicat, und durch die Größe der Äquivalentfläche charakterisiert. In der Tabelle wurden auch die Molgewichte der anionischen Baueinheiten (ohne die austauschfähigen Kationen) aufgeführt.

Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Ladungen nicht einheitlich über den Kristall verteilt sind. In den meisten Fällen schwankt die Dichte der Zwischenschichtkationen von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum innerhalb gewisser Grenzen. Diese uneinheitliche Ladungsverteilung kann aus den analytischen Daten, die summarisch über viele Schichten hinwegmitteln, nicht bestimmt werden. Mit speziellen Methoden (6)

Tab. 1 Analytische Zusammensetzung der verwendeten Schichtsilicate

Zusammen- setzung	Ionen in der Oktaeder- schicht						Ionen in der Tetraeder- schicht				Zw. Schicht Kationen	
	Mg ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	OH ⁻	Si ⁴⁺	Al ³⁺	F ⁻	O ²⁻	Lad. ⁻	Lad. ⁺
Beidellit	0,27			0,01	1,76	2	3,56	0,44		9,92	0,43	0,43
Montmorillonit v. Cypern	0,45			0,12	1,46	2	3,90	0,10		9,97	0,40	0,40
Montmorillonit v. Geisenheim	0,37			0,17	1,49	2	3,86	0,14		9,96	0,34	0,34
Hektorit	2,64	0,18	0,1	0,01		0,99	3,92	0,08	0,75	10,0	0,25	0,25

Tab. 2 Charakteristische Daten der verwendeten Schichtsilicate

- M : Formelgewicht der anionischen Baueinheit
 (x+y) : Ladung pro (Si, Al)₄O₁₀-Baueinheit
 $\bar{F}$: Äquivalentfläche in Å²/Ladungseinheit
 KAV : Kationenaustauschvermögen in mval/100 Gramm

Silicat und Herkunft	M	(x+y)	$\bar{F}$	KAV
Beidellit Unterrupsroth	359	0,43-0,48	57	111
Montmorillonit v. Cypern	363	0,40	60	108
Montmorillonit v. Geisenheim	363	0,34	75	91
Montmorillonit v. Niederbayern	363	0,31-0,25	79-100	85-65
Hektorit Kalifornien	398	0,25	100	65

gelingt es, die uneinheitliche Ladungsverteilung zu erkennen, und die oberen und unteren Grenzwerte in der Kationendichte zu bestimmen. Auch diese Werte sind in Tab. 1 mit aufgeführt. In Tab. 2 ist die Verteilung der einzelnen Ionen auf die verschiedenen Gitterplätze zusammengestellt.

Die Teilchendurchmesser der Kristalle wurde neben elektronenmikroskopischer Bestimmung aus dem Anionenaustauschvermögen (7) ermittelt und liegt zwischen 326 und 470 Å. Die Kristalle sind oft zu harten Sekundäraggregaten verklebt. Um bei den Eintauschreaktionen Störungen hierdurch zu vermeiden, wurden alle Proben einheitlich vermahlen.

Aus der Dicke der Silicatschicht (9,4 - 9,6 Å) und der Dichte errechnet sich für die Größe der Basisflächen 842 m²/Gramm. Das Verhältnis von Basisflächen zu Prismenflächen liegt bei einem mittleren Teilchendurchmesser von 600 Å bei ca. 15 : 1.

2. Darstellung von homoionischen Natrium- und Calciummontmorilloniten.

Die natürlich vorkommenden Montmorillonite enthalten im allgemeinen anorganische Zwischenschichtkationen. Neben Calciumionen sind häufig auch kleinere Mengen von Magnesium-, Kalium- oder Natriumionen vorhanden. Um definierte Ausgangsprodukte zu haben, wurden die Proben einheitlich mit einer Sorte Zwischenschichtkationen (Na⁺ oder Ca²⁺) belegt. Dazu wurde der Ton in einer Reibschale so gut wie möglich zerkleinert und zweimal in der doppelten äquivalenten Menge einer Natriumchloridlösung dispergiert und jeweils 24 Stunden gerührt. Danach wurde der Ton abzentrifugiert und elektrolytfrei gewaschen. Bei anschließender Dispersion des Tons

in elektrolytfreiem Wasser, erfolgte sehr starke Quellung zu einer stabilen Suspension. Die mineralischen Verunreinigungen wie Quarz und Glimmer sedimentierten und konnten leicht abgetrennt werden. Anschließend wurde der Montmorillonit mit konzentrierter Natriumchloridlösung geflockt, gesammelt und noch zweimal mit 1n Natriumchloridlösung behandelt. Anschließend wurde wieder elektrolytfrei gewaschen und dialysiert, bis im Waschwasser kein Chlorid mehr nachzuweisen war. Der Natriumton wurde dann gesammelt und gefriergetrocknet. Dadurch wurde ein einheitlicher lockerer Natriummontmorillonit mit hohem Schüttvolumen erhalten, der in Wasser besonders leicht dispergierbar war. Bei verschiedenen Arbeitsgängen erwies es sich als zweckmäßig, in absoluter Dunkelheit zu arbeiten, um das Algenwachstum zurückzuhalten. Der Kohlenstoffgehalt der so hergestellten Natriumtone lag unter der Nachweisgrenze. Aus den einheitlichen Natriummontmorilloniten wurde durch entsprechende Behandlung mit Calciumchloridlösung die Calciummontmorillonite erhalten. Dieser umständlich anmutende Darstellungsweg war zweckmäßig, um die in natürlichem Ton enthaltenen Verunreinigungen wie Quarz und Glimmer über die kolloidale Form des Natriummontmorillonits zu entfernen.

3. Aerosil-, Aluminiumoxid- und Titandioxidpräparate

Als weitgehend neutrale Vergleichsoberfläche wurde das aus der Gasphase hergestellte SiO_2 -Präparat Aerosil verwendet. Dieses Aerosil ist ein amorphes SiO_2 mit hoher spezifischer Oberfläche, die im allgemeinen zwischen 150 und 400 m^2/Gramm liegt.

Ähnlich wie Aerosil wurden auch α -Aluminiumoxid mit spezifischen Oberflächen von 4-5 m^2/Gramm , 10-11 m^2/Gramm und 15 m^2/Gramm und TiO_2 (Anatas-Modifikation) mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m^2/Gramm mit zum Vergleich herangezogen.

II. Die verwendeten kationischen Tenside

1. Alkyl-pyridinium-verbindungen

In den Alkyl-pyridinium-, Alkyl-chinolinium- und Alkyl-isochinolinium-verbindungen wurden die Alkylkettenlängen systematisch von Methyl ($n_C = 1$) bis n-Octadecyl ($n_C = 18$) variiert. Die Alkyl-pyridinium-chloride mit den Alkylkettenlängen $n_C = 10, 12, 14, 16$ und 18 wurden mit hinreichender Kettenreinheit von der Firma Henkel und Cie, Düsseldorf freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Alle anderen Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinoliniumverbindungen wurden aus den entsprechenden Tosylaten bzw. Bromiden durch Alkylierung erhalten. Die Tosylate wurden aus den kettenreinen Alkoholen der Firma Fluka selbst hergestellt, die Bromide mit der notwendigen Kettenreinheit von der Firma Merck, Darmstadt bezogen.

1.1. Darstellung der Tosylester der Alkohole $n_C = 1$ bis $n_C = 18$ (8)

In einem mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Lösung von 0,5 Mol des Alkohols mit zwei Mol Pyridin bei 10°C 0,55 Mol p-Toluol-sulfochlorid in solchen Portionen gegeben, daß die Temperatur zwischen 10 und 15° blieb. Da die Löslichkeit der Ausgangsalkohole in Pyridin mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, wurde zusätzlich soviel Benzol zum Reaktionsgemisch gegeben, bis homogene Lösung der Ausgangsbestandteile erreicht war. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Mischung aus 750 Gramm Eis und 250 ml konz. Salzsäure gegossen. Das sich abscheidende Öl wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Benzol ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 2n Salzsäure danach mit verdünnter Sodalösung säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumbicarbonat im Feinvakuum unter Verwendung eines Heizbandes fraktioniert. Die Ester mit Kettenlängen von mehr als 13 C-Atomen wurden in Alkohol/Essigester 1 : 3 umkristallisiert, bis ein einheitlicher Schmelzpunkt erreicht wurde.

1.2. Alkylierung von Pyridin

Die Alkyltosylate bzw. Alkylbromide wurden mit einem 10 bis 30 %igen Überschuß an Base in Glasampullen unter Luftabschluß 8 bis 16 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Die teilweise gefärbten Reaktionsprodukte wurden in wenig Acetonitril heiß gelöst und dann langsam mit Essigester das Reaktionsprodukt ausgefällt. Das sich ölig abscheidende Produkt wurde abgetrennt und mit wenig heißem Acetonitril wieder aufgenommen. Beim langsamen Abkühlen schieden sich farblose Kristalle aus, die gesammelt, getrocknet und für die Einlagerungsreaktion verwendet wurden.

2. Die verwendeten polaren Komplexbildner

Zur Solvatbildung der Alkylpyridinium-, Alkylchinolinium- und Alkylisochinolinium-Silicatkomplexe wurden als organische Komplexbildner Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Pyridin, 2-, 3-, 4-Picolin, Benzonitril, Acetonitril, Naphthalin, Anthracen, o-Nitrophenol, o-Nitrotoluol, Nitrobenzol, Ärhylen glycol, Glycerin, n-Alkanole und n-Alkylamine verwendet. Alle Verbindungen hatten den Reinheitsgrad p. a. und stammten von der Fa. Merck, Darmstadt.

3. Polyvinylalkohol (PVA)

Die in diese Arbeit einbezogenen PVA-Sorten (Tab. 3) sind vom Hersteller (Wacker-Chemie) mit folgenden Codierungen versehen.

Tab. 3 Codierung der PVA-Sorten (9 :)

Bezeichnung der Sorte	Hydrolysisierungs- grad in % 1)	Polymerisations- grad $n =$	Molekular- gewicht
V 03/20	97,5 - 99,5	300	13 000
V 03/140	86,5 - 89,5	300	15 000
W 48/20	97,5 - 99,5	2000	90 000
W 48/140	86,5 - 89,5	2000	100 000

Bei der Sortenbezeichnung gibt die Zahl vor dem Schrägstrich die Viskosität einer 4 %igen Lösung bei 20°, die Zahl nach dem Schrägstrich die Verseifungszahl, d. h. den Verbrauch von mg KOH pro Gramm Substanz an.

1) ausgedrückt in Mol-Prozent

Die Molekulargewichtsverteilung soll entsprechend den Angaben des Herstellers sehr eng sein. Sie wurde nicht weiter überprüft. Zur Herstellung der PVA-Lösungen wurde fester Polyvinylalkohol in 3 - 4° C warmes Wasser eingestreut, durch Rühren gleichmäßig verteilt und anschließend durch Erwärmen auf 90° C die vollständige Auflösung herbeigeführt. Für die weiteren Versuche wurden 0,6 bis 1 %ige Stammlösungen hergestellt, die dann bei entsprechendem Bedarf verdünnt wurden. Da Polyvinylalkohol ein Nährboden für bestimmte Pilze ist, wurden die Lösungen jeweils nur kurze Zeit verwendet.

3.1. Bestimmung der PVA-Konzentration

Die PVA-Konzentration wurde kolorimetrisch bestimmt. Dazu wurde

die Farbintensität des PVA-Jod-Komplexes in Gegenwart von Borsäure und Kaliumjodid gemessen. In Gegenwart dieser Reagenzien nimmt das PVA-Molekül eine Helixform an, das ähnlich wie Stärke Jod fixiert. Die Helix wird durch Borsäure stabilisiert. (11) (10)

Es wurden verschiedene Kaliumjodid-Jod-Borsäurelösungen ausprobiert. Folgende Reagenzkonzentration erwies sich als optimal :

Zu 4 ml einer PVA-Lösung wurden 2,66 ml einer Reagenzlösung gegeben, die 0,64 molar an Borsäure, 0,006 molar an J_2 und 0,018 molar an Kaliumjodid war.

Die Farbintensität des Komplexes wurde mit einem Beckmann Spektralphotometer Modell B bei der Wellenlänge 670 nm gemessen. Bei einheitlicher Temperatur der Proben wird eine gute Eichkurve erhalten. Die Spektralphotometrische Adsorption ist direkt proportional der Konzentration von PVA in den untersuchten Lösungen. Die Steilheit der Eichkurven steigt mit dem Molekulargewicht. Acetatgehalt in den PVA-Ketten erniedrigt die Steigung der Eichkurve.

III. Darstellung der homoionischen N-n-Alkyl-pyridinium- montmorillonite

Zur Darstellung der N-n-Alkyl-pyridinium-montmorillonite wurden die Natrium- bzw. Calciumproben mit 0,05 bis 0,3 normalen Lösungen von Alkylpyridiniumtosylat bzw. -Chlorid (200 % der aus der Eintauschkapazität berechneten Menge) bei 65° C behandelt. Nach 24 Stunden wurde die Eintauschlösung abzentrifugiert, erneut in der doppelten äquivalenten Menge Alkylpyridiniumlösung suspendiert, nach 2 Tagen wiederum von der überstehenden Lösung abgetrennt und innerhalb 12 Stunden 6-14 mal mit jeweils der fünfzigfachen Menge einer Mischung aus Methanol/Wasser im Verhältnis 1 : 1 ausgewaschen. Auf diese Weise wurde ein maximal möglicher Eintausch erreicht. Die Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit ergab, daß bereits nach zweimal drei Stunden Reaktionszeit mit der Eintauschlösung bei 65°C

ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, von dem ab keine weiteren Alkylpyridiniumionen mehr in den Schichtzwischenraum aufgenommen wurden. Die genauen umzusetzenden Mengen sind in der Tab. 4 verzeichnet.

In Abhängigkeit von den zu den Alkylpyridiniumionen gehörenden Anionen Chlorid bzw. Tosylat wurden unterschiedliche Schichtaufweitungen unter der Eintauschlösung beobachtet. So zeigte z. B. Decylpyridiniumbeidellit eine Schichtaufweitung von $29,4 \text{ \AA}$, wenn er unter Chloridlösung aufgenommen wurde, dagegen $32,1 \text{ \AA}$ unter Tosylatlösung. Nach dem Auswaschen traten diese Unterschiede nicht mehr auf.

Auswaschen der Proben

Das Auswaschen der primär erhaltenen Reaktionsprodukte mit Alkohol/Wasser ist notwendig, um das zusätzlich zu den organischen Zwischenschichtkationen gebundene Neutralsalz zu entfernen. Die analytische Kontrolle hat ergeben, daß bei Dodecylpyridiniummontmorillonit schon nach viermaligem Waschen alle überschüssigen, nicht zum Ladungsausgleich notwendigen Ionen ausgewaschen waren. Entsprechend der Abnahme der Löslichkeit bei den langkettigen Verbindungen mußte bis zu 14 Mal hintereinander ausgewaschen werden.

Tabelle Eintauschkonzentrationen und Auswaschvorgänge bei der Herstellung der n-N-Alkylpyridiniumschichtsilicatkomplexe

Alkylpyridiniumsalz	Alkylpyridiniumlösg. Konzentration ml/ Gramm Silicat	Ausgewaschen mit Methanol/Wasser 1:1 in ml/ Gramm Silicat
Methylpyridiniumtosylat	0,3 n 2 · 8,5	6 · 50
Äthylpyridiniumtosylat	0,3 n 2 · 8,5	6 · 50
Propylpyridiniumtosylat	0,3 n 2 · 8,5	6 · 50
Butylpyridiniumtosylat	0,3 n 2 · 8,5	6 · 50
Pentylpyridiniumtosylat	0,2 n 2 · 12,5	8 · 50
Hexylpyridiniumtosylat	0,2 n 2 · 12,5	8 · 50
Heptylpyridiniumtosylat	0,2 n 2 · 12,5	8 · 50
Octylpyridiniumtosylat	0,2 n 2 · 12,5	8 · 50
Nonylpyridiniumtosylat	0,2 n 2 · 12,5	8 · 50
Decylpyridiniumchlorid	0,15 n 2 · 17	10 · 50
Undecylpyridiniumtosylat	0,15 n 2 · 17	10 · 50
Dodecylpyridiniumchlorid	0,15 n 2 · 17	10 · 50
Tridecylpyridiniumtosylat	0,15 n 2 · 17	10 · 50
Tetradecylpyridiniumchlorid	0,1 n 2 · 25	12 · 50
Pentadecylpyridiniumtosylat	0,1 n 2 · 25	12 · 50
Hexadecylpyridiniumchlorid	0,1 n 2 · 25	12 · 50
Heptadecylpyridiniumtosylat	0,05 n 2 · 50	14 · 50
Octadecylpyridiniumchlorid	0,05 n 2 · 50	14 · 50

Trocknen der Proben

Es hat sich gezeigt, daß die Schichteinlagerungsverbindungen unterschiedliche Mengen Wasser zusätzlich in den Schichtzwischenraum mit aufnehmen können. Deswegen war es notwendig, sie definiert zu trocknen. Die mit Methanol/Wasser Mischungen gewaschenen Proben wurden 24 Stunden im Hochvakuum bei 65°C getrocknet. Längeres Trocknen ergab keine Änderung der Schichtabstände mehr. Die so getrockneten Proben waren durchwegs rot gefärbt und konnten bei Zimmertemperatur normaler Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden, ohne durch Wasseraufnahme den Schichtabstand wieder zu ändern. Bei längerem Stehen an Luft, und besonders bei intensiver Lichteinwirkung wurden die Verbindungen teilweise bzw. ganz entfärbt.

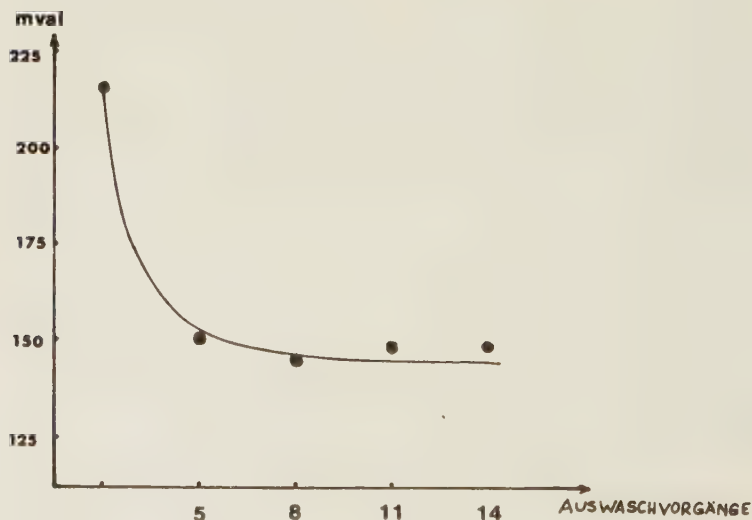


Abb. 4 Auswaschkurve von Dodecyl-pyridinium-beidellit mit Methanol/ Wasser Mischungen 1 : 1

IV. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte

1. Die analytische Charakterisierung

Der Kationenaustausch wurde quantitativ mit folgenden drei Methoden verfolgt :

- a) Durch verbrennungsanalytische Bestimmung des Stickstoff- und Kohlenstoffgehaltes der sorgfältig getrockneten Proben. Um verlässliche Werte zu bekommen, wurden die Proben bei der Kohlenstoffbestimmung mit Vanadinpentoxidkatalysator verbrannt. Die Stickstoffbestimmung erfolgte mit reinem Sauerstoff im Mikro-Rapid-N von Heraeus.
- b) Durch Titration der überschüssigen N-n-Alkyl-pyridiniumionen in der Gleichgewichtseintauschlung und der Waschflüssigkeit mit Natriumlaurylsulfat in einer Chloroform / Wasseremulsion mit N, N-Dimethylaminoazobenzol als Indikator.
- c) Durch Bestimmung der aus den Schichtzwischenräumen freigesetzten anorganischen Ionen durch komplexometrische Titration.

2. Die röntgenographische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Der Kationenaustausch wurde röntgenographisch verfolgt. Zur Bestimmung der Gitterdimensionen wurden die in Lindemannglaskapillaren eingeschmolzenen Präparate mit Cu K α - Strahlung in Debye-Scherrer-Präzisionskammern mit einem Radius von 57,3 mm aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug 12-24 Stunden (von der Form des Fokus der Röntgenröhre abhängig). Orientierende Aufnahmen wurden mit einem Müller-Mikro-Diffraktometer durchgeführt. Um definierte Zustände zu garantieren, wurden die Präparate in Glaskapillaren abgefüllt und im Hochvakuum bei 65° C getrocknet.

Zur Untersuchung der Schichtkomplexe wurde je eine kleine Menge Alkyl-pyridinium-Silicat mit einigen Tropfen des Komplexbildners gemischt das Gemisch in ein Lindemannglasröhrchen mit 0,5 mm Durchmesser eingesaugt und sofort verschmolzen. Vor der Röntgenaufnahme wurde mindestens 24 Stunden zur Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Für Untersuchungen mit dem Nereelco-Diffraktometer (Phillips) wurden die Mischungen von Alkyl-pyridiniumschichtsilicat auf einem Objektträger verstrichen und dann direkt in der Diffraktometerkammer vermessen. Im Falle sehr flüchtiger Verbindungen wurde ein kleines Vorratsgefäß mit der Flüssigkeit in die Diffraktometerkammer gestellt, um das Verdampfen der Flüssigkeit aus der Probe zu verhindern. Lag der Schmelzpunkt des Komplexbildners über Raumtemperatur, so wurde die Mischung mindestens 24 Stunden über den Schmelzpunkt erhitzt und dann sehr langsam abgekühlt. Die Schichtabstände wurden bei Zimmertemperatur gemessen.

V. Untersuchungen an Alkyl-pyridinium-beidellit Schichtsolvatkomplexen mit polarisiertem Infrarotlicht

Polarisierte Infrarotstrahlung kann verwendet werden, um Informationen über die Richtung des Übergangsmomentes von Normalschwingungen zu erhalten. Wenn die Moleküle in einer bestimmten Umgebung festgehalten werden, kann man bei Kenntnis der zu einer Molekülschwingung gehörenden Bande auf die Richtung des Übergangsmomentes und damit auf die Lage der Moleküle in einer Matrix schließen. Die Stärke der Absorption hängt von der Wechselwirkung des oszillierenden Dipols mit dem elektrischen Vektor der einfallenden Strahlung ab. Aus dem Absorptionsdichroismus der orientierten Moleküle bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln des polarisierten

IR-Lichtes ist es dann möglich, eine Aussage über die relative Lage der Moleküle zur Ebene des polarisierten Lichtes und damit auch über die Orientierung zur Matrix zu machen. (13, 12)

Ein einfacher Fall ist die Anordnung planarer Moleküle parallel zueinander. In diesem Fall werden nur die 'in-plane-Schwingungen' durch Strahlung senkrecht zur Molekülebene angeregt. Dagegen wird Absorption von 'out-of-plane'-Schwingungen nur bei gegen die Molekülebene geneigtem Einfall der Strahlung auftreten, d. h. die Intensität der Absorptionsbande wird mit dem Neigungswinkel ansteigen. Natürlich wird die Dichroismusmessung durch eine 'nichtperfekte Orientierung' der Moleküle beeinträchtigt. Für die Messungen mußten daher gute Texturpräparate hergestellt werden.

Polarisierte Infrarotstrahlung erhält man mit Durchgangspolarisatoren aus Silberbromid. Hierbei wird durch mehrfache Reflexion des unpolaren Anteils der IR-Strahlung an mehreren hintereinander angeordneten Silberbromidplatten nur der polarisierte Anteil durchgelassen. Der Grad der Polarisation betrug bei der von mir benutzten Apparatur 95 %.

1. Herstellung der Orientierungspräparate von Beidellit

Für die IR-Dichroismusmessungen wurden durch Sedimentation von kolloidal verteiltem Natriumbeidellit in Wasser auf Membranfiltern mit einem Porenradius von 0,45 μm dünne Filme hergestellt. Sie besaßen ein einheitliches Flächengewicht von 3 mg/cm^2 . Um ein leichtes Ablösen der sehr dünnen Filme vom Filter zu gewährleisten - die Filmdicke entspricht etwa 6000 Silicatschichten - wurde das Membranfilter vor der Sedimentation mit Trimethoxypentylsilan

in der Dampfphase sechs Stunden bei Zimmertemperatur vorbehandelt, und dann die adsorbierte Siliconschicht bei 100° im Laufe von 12 Stunden eingebrannt. Nachdem die Natriumbeidellitsuspension sich abgesetzt hatte bzw. das Wasser unter vermindertem Druck abgesaugt war, wurden in diesen Natriumbeidellitfilmen die Natriumionen durch die entsprechenden Alkylpyridiniumionen ausgetauscht und anschließend mit destilliertem Wasser definiert ausgewaschen. Die so hergestellten Schichteinlagerungsverbindungen wurden nach dem Trocknen auf ihren Schichtabstand überprüft und wiesen röntgenographisch starke Orientierungen der Silicatschichten auf. Sie waren somit für die Dichroismusmessungen geeignet. Die Abb. 5 zeigt als Beispiel eine solche Texturaufnahme.



Abb. 5 Typische Texturaufnahme eines Alkyl-pyridinium-Beidellit Texturpräparates mit ca. 6000 Silicatschichten

2. Technische Durchführung der IR-Messungen

Die Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 325 Zweistrahl-infrarot Gitterspektrometer mit Silberbromidpolarisator aufgenommen. In den Probenstrahl und den Vergleichsstrahl wurden genau gleiche Mengen Silicat gebracht. Als Proben wurden sehr dünne Filme aus orientiertem Beidellit verwendet. Die Filme konnten in feste Winkel von 0° und 40° zur Richtung des elektrischen Vektors des eingestrahnten IR-Lichtes gebracht werden. Sowohl im Probenstrahl als auch im Vergleichsstrahl hatten die Filme bei den Messungen jeweils den gleichen Winkel zur Einstrahlrichtung eingenommen. Damit konnten Fehler, die aus unterschiedlicher Reflexion in den beiden Strahlengängen resultieren würden, kompensiert werden.

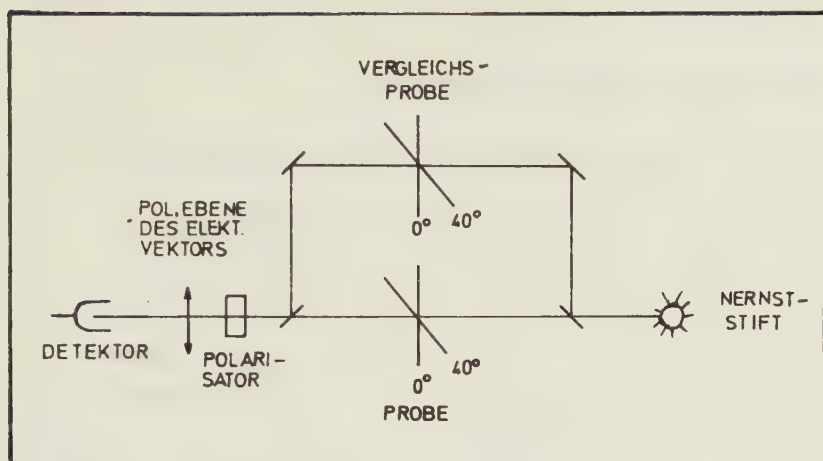


Abb. 6 Schematische Anordnung der Proben bei der Messung des IR-Dichroismus

C. Ergebnisse

I. Alkylpyridinium-Montmorillonite

1. Schichtabstände der N-n-Alkylpyridinium-Montmorillonite

In der Tab. 4 sind die Schichtabstände der mit Methanol/Wasser gewaschenen und bei 65°C im Hochvakuum getrockneten Alkylpyridiniumproben für Hektorit, Montmorillonit von Geisenheim, Montmorillonit von Cypern und Beidellit zusammengestellt. Sie sind in den Abb. 7 bis 10 gegen die Kohlenstoffzahl in der Alkylkette der Alkylpyridiniumionen aufgetragen.

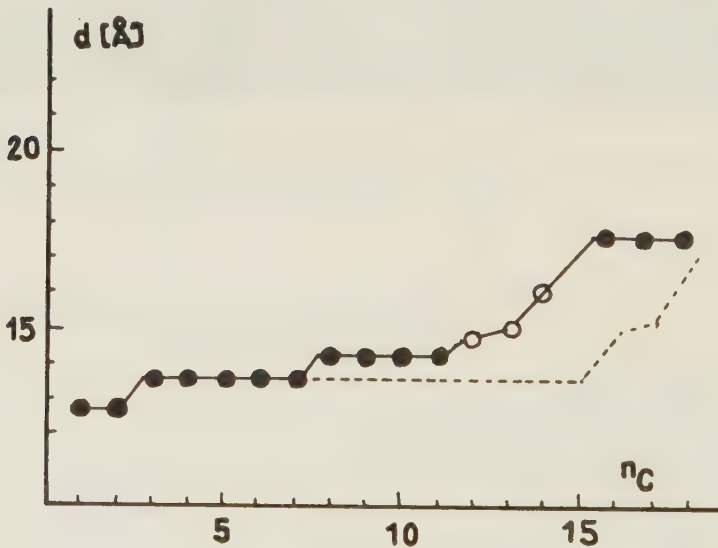


Abb. 7 Schichtabstände d der N-n-Alkyl-pyridiniumkomplexe des Hektorit in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette ($= n_C$). (Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die Schichtabstände der entsprechenden n-Alkylammoniumkomplexe.

-●- integrale; -○- nichtintegrale Serien (001).

Tab. 5 Schichtabstände von N-n-Alkylpyridinium-Montmorilloniten nach dem Trocknen bei 65° im Hochvakuum in Å.

(n_C = Zahl der C-Atome in der Alkylkette des Kations, Cu K α -Strahlung Kammerradius $r = 57,3$ mm)

Nichtintegrale (001)-Folgen sind mit n. i. gekennzeichnet

n_C	Hektorit	Montmorillonit v. Geisenheim	Montmorillonit v. Cypern	Beidellit
1	12,7	12,6	13,1	12,7
2	12,6	12,8	13,1	14,1
3	13,6	13,6	13,6	13,8
4	13,6	13,6	13,9	14,1
5	13,7	13,8	14,2	14,1
6	13,8	14,2	14,1	14,2
7	13,6	14,1	14,1	14,3
8	14,1	14,2	14,2	14,7 n. i.
9	14,1	14,4	14,2	15,7 n. i.
10	14,1	14,7	16,0 n. i.	17,1
11	14,1	14,4	17,1 n. i.	17,5
12	15,0 n. i.	16,0 n. i.	17,6	18,2 n. i.
13	15,5 n. i.	17,0 n. i.	19,2	21,5 n. i.
14	16,0 n. i.	17,6	20,4	22,0
15	17,0	19,1	21,6 n. i.	21,8
16	17,6	19,6	21,6 n. i.	21,5
17	18,2	22,0 n. i.	22,1	21,5
18	19,2	22,0	22,1	21,8

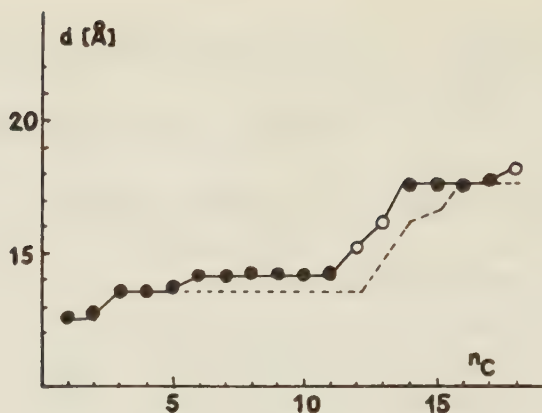


Abb. 7 Schichtabstände der N-n-Alkyl-pyridinium-komplexe des Montmorillonit von Geisenheim in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette ($= n_C$) (die gestrichelte Linie zeigt die entsprechenden Schichtabstände der n-Alkylammoniumkomplexe) -●-integrale; -○-nicht integrale(001)-Serien

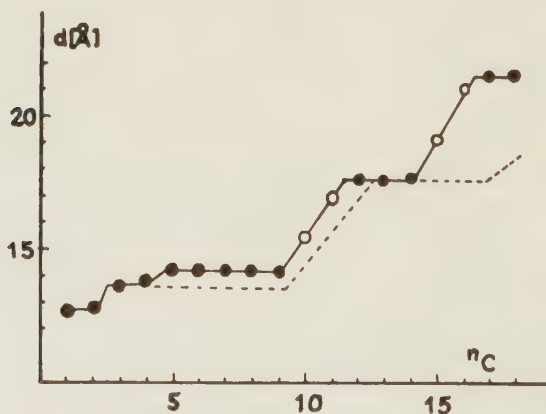


Abb. 8 Schichtabstände d der N-n-Alkyl-pyridinium-komplexe des Montmorillonit von Cypern in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette ($= n_C$) (die gestrichelte Linie zeigt die entsprechenden Schichtabstände der n-Alkylammoniumkomplexe) -●-integrale; -○-nicht integrale(001)-Serien.

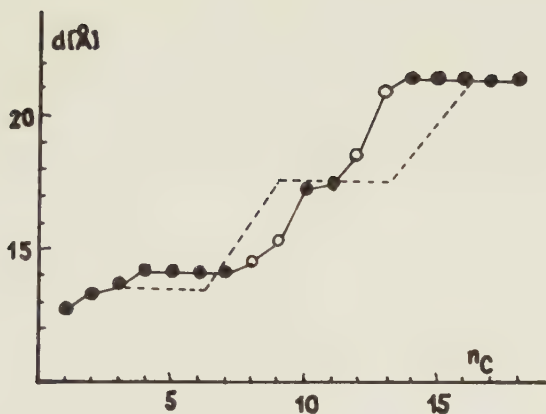


Abb. 10 Schichtabstände d der N-n-Alkylpyridiniumkomplexe des Beidellit von Unterrupsroth in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette ($= n_C$). (Die gestrichelte Linie zeigt die entsprechenden Schichtabstände der n-Alkylammoniumderivate.
 -●- integrale, -○- nichtintegrale (001)-Serien).

Unabhängig von den verwendeten Schichtsilicaten lassen die integralen (001)-Serien prinzipiell drei ausgeprägte Stufen bei den Schichtabständen von :

1. $14,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$, 2. $17,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$, 3. $21,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$ erkennen.
 Daneben treten noch einige Werte bei $12,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$ und $13,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ auf.
 Andere Werte in den Bereichen $14,1 \text{ \AA}$ bis $17,5 \text{ \AA}$ und $17,5 \text{ \AA}$ bis $21,5 \text{ \AA}$ sind immer mit nichtintegralen Interferenzfolgen verbunden. Deshalb sind in allen Fällen Aussagen über die Anordnung der Kationen aus den Schichtabständen nicht direkt ableitbar. Die beobachteten Stufen entsprechen Schichtaufweitungen von $3,5 \text{ \AA}$; $4,4 \text{ \AA}$; $4,9 \text{ \AA}$; $8,2 \text{ \AA}$ und $12,2 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man die Dimensionen eines Pyridinringes und den

Durchmesser von Alkylketten, so lassen sich die beiden ersten Stufen 3,5 - 4,9 Å und 8,2 Å am einfachsten mit

a) monomolekulare Schichten aus flachliegenden Alkylpyridiniumionen (3,5 - 4,9 Å)

b) bimolekulare Schichten aus flachliegenden Alkylpyridiniumionen (8,2 Å)

deuten. Die dritte Stufe ist aus der Aufweitung allein nicht willkürfrei einer bestimmten Anordnung zuzuordnen.

2. Die Monoschichtkomplexe

Die experimentell gefundenen Schichtabstände von 12,7, 13,6 und 14,1 Å deuten auf flachliegende Alkylpyridiniumionen zwischen den Silicatschichten hin. Der Wert $12,7 \pm 0,1$ Å wurde nur mit Methyl- und Äthylpyridiniumionen beobachtet, er entspricht den Schichtabständen von Pyridinium-Montmorillonit. Offensichtlich brauchen die Methylgruppen keinen zusätzlichen Raum, weil sie in die Löcher der Si-O-Zwölfer-ringe der Silicatschicht eintauchen können. In der Abb. 11 ist die Schichtaufweitung bei kurzkettigen Alkylpyridinium-Schichtsilicaten schematisch dargestellt.

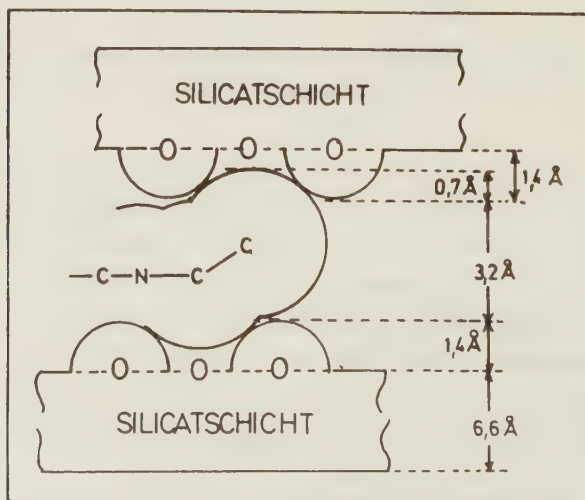


Abb. 11 Schichtaufweitung bei kurzkettigen Alkylpyridinium-Schichtsilicaten.

Ein Schichtabstand von $12,7 \text{ \AA}$ ergibt sich aus der Dicke der Silicatschicht ($6,6 \text{ \AA} + 2 \times 1,4 \text{ \AA} = 9,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$) und der minimalen Dicke des Pyridiniumions ($3,3 \text{ \AA}$).

Die größeren Schichtabstände von $13,6 \text{ \AA}$ und $14,1 \text{ \AA}$ sollten hauptsächlich durch den Platzbedarf der längeren Alkylketten bestimmt werden. Der Querschnitt einer Alkylkette senkrecht zu ihrer Längsachse lässt sich durch ein Ellipsoid mit den Achsen von $4,3$ bzw. $4,6 \text{ \AA}$ beschreiben.

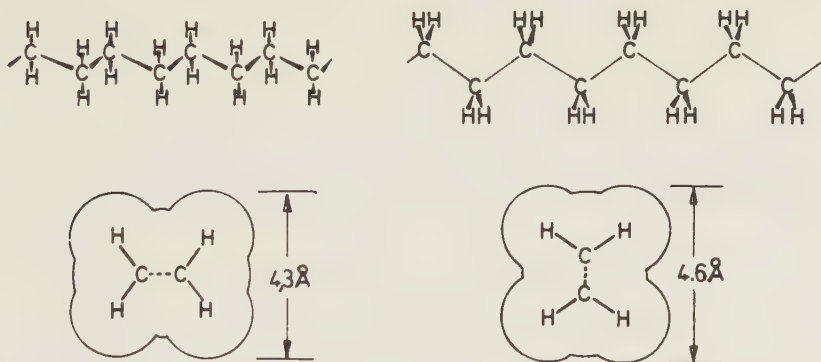


Abb. 12 Querschnitt durch eine Alkylkette senkrecht zur Kettenebene
 α_1 - und α_2 -Orientierung

Sind die Alkylketten parallel zur Silicatschicht monomolekular angeordnet, so bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten für die Anordnung : Es kann entweder die längere oder die kürzere Halbachse des Ellipsoids in Richtung der Schichtnormalen ausgerichtet sein. (α_1 - und α_2 -Orientierung).

In der Abb. 13 sind die beiden Orientierungsmöglichkeiten der Alkylketten im Schichtzwischenraum dargestellt. Je nach der Orientierung berechnet man daher die theoretischen Schichtabstände zu

$$9,4 \text{ \AA} + 4,3 \pm 0,2 \text{ \AA} = 13,7 \pm 0,2 \text{ \AA} \text{ für } \alpha_1$$

und $9,4 \text{ \AA} + 4,6 \pm 0,2 \text{ \AA} = 14,0 \pm 0,2 \text{ \AA} \text{ für } \alpha_2$

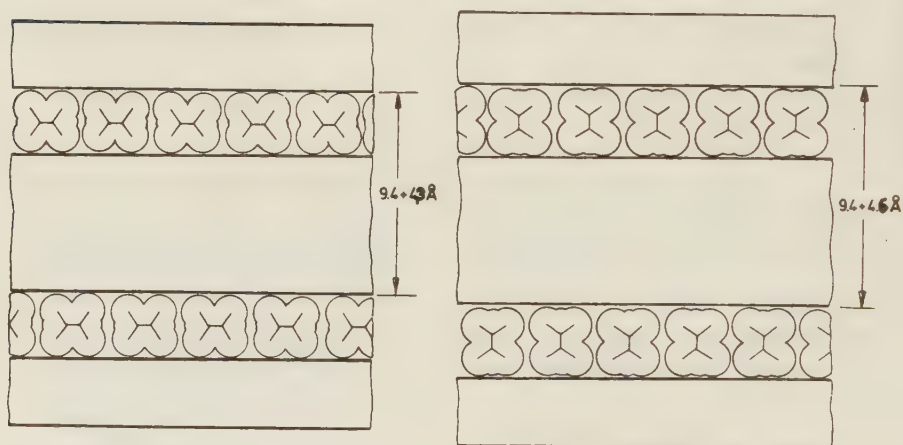


Abb. 13 Schematische Darstellung der Monoschichtkomplexe
 α_1 -Orientierung : Schichtaufweitung 4,3 Å, die Ebene der Kohlenstoffatome einer Alkylkette liegt parallel zu den Silicatschichten
 α_2 -Orientierung : Schichtaufweitung 4,6 Å, Ebene der Kohlenstoffatome einer Alkylkette senkrecht zu den Silicatschichten.

Aus geometrischen Gründen können bei α_2 -Orientierung nicht alle Bindungen in der Alkylkette all-trans Konformation haben. Von den ersten vier C-C-Bindungen der Alkylkette muß mindestens eine aus der trans-Form herausgedreht sein, wenn vorausgesetzt wird, daß der Pyridinring weitgehend parallel zu den Silicatschichten gerichtet ist.

Die beobachteten Schichtabstände stimmen recht gut mit den berechneten Werten überein :

Derivate mit kurzen Alkylketten haben Schichtabstände von $13,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$,
Derivate mit längeren Alkylketten solche von $14,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Daraus kann
man folgern, daß Zwischenschichtkationen mit kurzen Alkylketten α_1 -,
solche mit längeren Alkylketten α_2 -Orientierung haben.

3. Die Dischichtkomplexe

Beim Übergang von der Einfachschicht zur di-'molekularen' Schicht
können mehrere Möglichkeiten unterschieden werden :

1. Der Schichtabstand wird durch die Dicke der Pyridinringe bestimmt

$$d_L = 2 \times 3,3 \text{ \AA} + 9,4 \pm 0,2 \text{ \AA} = 16,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

Da die Alkylketten dicker als die Pyridiniumringe sind, können hier
die Alkylketten nicht dicht gepackt sein.

2. Der Schichtabstand wird durch den Durchmesser der Alkylketten
bestimmt :

a) Beide Ketten haben die Orientierung α_1 (Abb. 14 a):

$$d_L = 9,4 \text{ \AA} + 2 \times 4,3 \pm 0,2 \text{ \AA} = 18,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

b) Eine der beiden Alkylketten hat α_1 , die andere α_2 -Orientierung
(Abb. 13 b) :

$$d_L = 9,4 \text{ \AA} + 4,3 \text{ \AA} + 4,6 \text{ \AA} = 18,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

c) Die Alkylketten in beiden Schichten haben α_2 -Orientierung (Abb. 13 c):

$$d_L = 9,4 \text{ \AA} + 2 \times 4,6 \text{ \AA} = 18,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

Bei den bisher diskutierten Fällen sind die Alkylketten einer Schicht
nicht direkt an die Alkylketten der zweiten Schicht gepackt. In den Abb.
13 d und f wird gezeigt, wie eine solche Packung erfolgen kann. Vor-
aussetzung ist jedoch, daß 1.) die Alkylketten mit ihren Längsachsen
parallel zueinander gerichtet sind, und daß 2.) auch die Längsachsen der
Ellipsoide parallel sind. Eine Kombination aus α_1 und α_2 -orientierten

Alkylketten kann sich daher nicht dicht packen. (Abb. 14 e).

In den Fällen a) und c) kann durch die dichte Packung zwischen den Schichten der Schichtabstand noch etwas kleiner als 18,0 bzw. 18,6 Å werden.

Neben diesen sehr regelmäßigen Anordnungen muß noch in Betracht gezogen werden, daß in den einzelnen Schichtzwischenräumen eines Kristalls nicht immer nur die gleichen Kombinationen $[(\alpha_1, \alpha_1), (\alpha_1, \alpha_2), (\alpha_2, \alpha_2)]$ auftreten, sondern auch verschiedene. Auch innerhalb eines Schichtzwischenraumes können die α_1 und α_2 -Orientierungen statistisch auftreten. In beiden Fällen wird der gemessene Schichtabstand dann zwischen 18,0 und 18,6 Å liegen. Die kleinen Unterschiede in den Abständen von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum werden sich allerdings nur wenig auf die Integralität der 001-Interferenzen auswirken und daher nicht ohne weiteres erkennbar sind. Wegen der statistischen Ladungsverteilung in den einzelnen Kristallen (6) erscheinen diese statistischen Anordnungen der Alkylketten besonders wahrscheinlich.

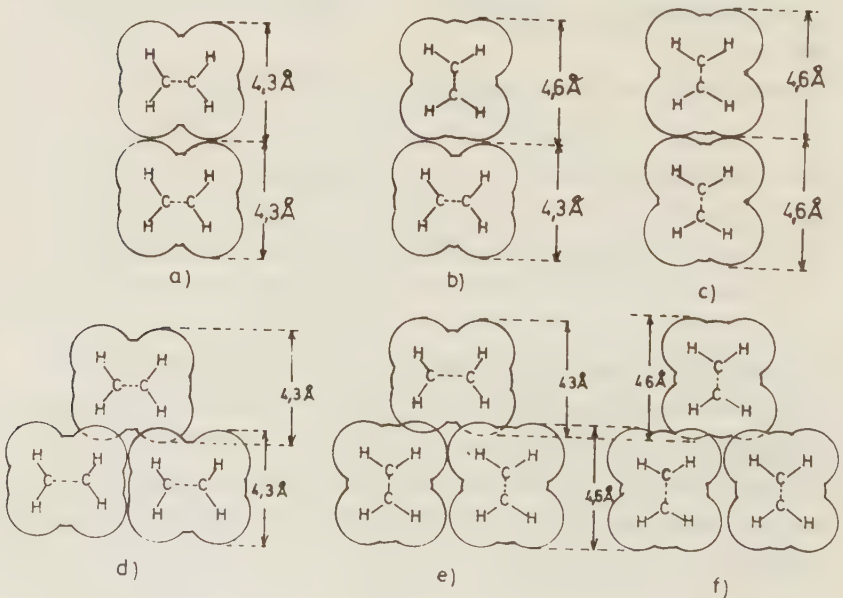


Abb. 14 a bis e Packungsmöglichkeiten von Alkylketten

4. Die Schichtabstände um $21,5 \text{ \AA}$ (pseudo-tri-'molekulare' Schichten)

Mit steigender Alkylkettenlänge der Alkylpyridiniumionen muß ein Grenzwert erreicht werden für den die Kationen im Schichtzwischenraum dicht gepackte Doppelschichten bilden. Bei weiterer Zunahme der Alkylkettenlänge muß eine neue Anordnung der Kationen auftreten. Diese ist mit einer Zunahme des Schichtabstandes von $4,0$ bis $4,5 \text{ \AA}$ gegenüber der Doppelschichtanordnung verknüpft. Sie entspricht in etwa wieder dem Durchmesser einer Alkylkette . Deshalb können in diesem Fall Dreifachschichten angenommen werden. Wahrscheinlich werden aber keine tri-'molekularen' Schichten mit Pyridiniumionen in jeder Schicht ausgebildet, weil sich die gleichgeladenen Ionen gegenseitig abstoßen und die positive Ladung des Alkylpyridiniumions möglichst nahe an der negativen Silicatschicht liegen sollte. Die Mittelschicht sollte deshalb nur von Alkylketten aufgebaut werden. Dies ist in der Abb. 15 schematisch dargestellt.

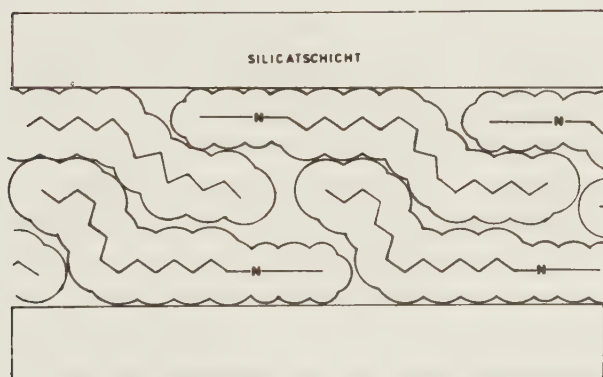


Abb. 15 Modell für die pseudo-tri-'molekulare' Schicht der N-n-Alkylpyridiniumionen zwischen den Silicatschichten

Da die organische Schicht hier bis zu $12 \text{ \AA}$ dick ist, sind solche Modelle allerdings recht spekulativ und nur durch sehr konstante Schichtabstände von $21,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$ gestützt.

Die bisher gegebene Deutung der gefundenen Abstandsstufen mit mon-, di- und tri-'molekularen' Schichten ist geometrisch einleuchtend. Sie lässt sich erhärten durch den beobachteten Zusammenhang zwischen der Schichtladung und der C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations bei den Übergängen Monoschicht- / Dischichtkomplex und Dischicht- / Trischichtkomplex und durch Studien des IR-Dichroismus.

5. Zusammenhang zwischen Schichtladung und C-Atomzahl im Kation beim Übergang Monoschicht-in Dischicht- und Dischicht- in Trischichtkomplexe

Wie die Abb. 7 bis 10 zeigen, erfolgt der Übergang von den Monoschichtkomplexen zu den Dischichtkomplexen beim Hektorit bei Kationen mit 12 bis 14 C-Atomen in der Alkylkette. Dieser Übergang zeigt sich auch in der nichtintegralen (001)-Folge dieser Proben. In der Undecylpyridiniumprobe liegt noch quantitativ die Monoschicht vor, im Hexadecylpyridiniumhektorit tritt der Zweischichtkomplex quantitativ auf. Mit dem etwas höher geladenen Montmorillonit von Geisenheim liegt bereits bei der Tetradecylpyridiniumprobe der Zweischichtkomplex quantitativ vor. Die Ausbildung einer Dreifachschicht ist bei der Octadecylpyridiniumprobe durch eine Nichtintegralität angedeutet. In dem noch höher geladenen Montmorillonit von Cypern beginnt der Aufbau der Zweischichtstruktur bereits mit Decylpyridiniumionen, mit Dodecylpyridiniumionen liegt sie dann quantitativ vor. Zwischen $n_C = 15$ und $n_C = 16$ beginnt der Aufbau der Dreifachschicht, die dann mit der Heptadecyl- und Octadecylpyridiniumprobe quantitativ ausgebildet ist. In dem noch höher geladenen Beidellit ist die Monoschicht-

struktur nur bis zur Heptylpyridiniumprobe beständig. Im Decyl- und Undecylpyridiniumbeidellit liegt dann quantitativ die Dischichtstruktur vor. Bei 14 und mehr C-Atomen in der Alkylkette tritt schließlich einheitlich die Trischichtstruktur auf.

Offensichtlich besteht nach diesen experimentellen Ergebnissen ein Zusammenhang zwischen der Äquivalentfläche, dem Platzbedarf der Kationen im Schichtzwischenraum und dem Existenzbereich der verschiedenen Strukturtypen.

Solange der Platzbedarf eines flachliegenden Kations kleiner ist als die für dieses Kation zur Verfügung stehende Fläche (= Äquivalentfläche bei einwertigen Kationen), sollten Monoschichtkomplexe gebildet werden. Diese sollten erst dann in Mehrfachsichtstrukturen übergehen, wenn der Flächenbedarf des Alkylpyridiniumions infolge zunehmender Alkylkettenlänge größer wird als die Äquivalentfläche.

Das Verhältnis $\frac{\text{Flächenbedarf des Kations}}{\text{Äquivalentfläche}}$ sollte deshalb darüber entscheiden, ob ein Mono-, Di- oder Trischichtkomplex ausgebildet wird. Wenn der Quotient $\frac{\text{Flächenbedarf des Kations}}{\text{Äquivalentfläche}}$ den Wert 1,0 überschreitet, sind bei quantitativem Austausch nicht mehr alle Kationen in einer flachliegenden Monoschicht unterzubringen. Es muß auf die Dischichtstruktur ausgewichen werden. Überschreitet der Quotient den Wert 2,0, muß die Dischichtstruktur instabil werden und in eine Trischichtstruktur übergehen. Da die mittlere Äquivalentfläche aus anderen Versuchen bekannt ist und der Flächenbedarf des Kations aus geometrischen Überlegungen abgeleitet werden kann, sollten sich Voraussagen über die auftretenden Komplextypen machen lassen.

Die C-C-Bindungsabstände im Pyridiniummolekül sind 1,39 bis 1,41 Å, die C-H-Bindungen 1,07 Å. Unter Einbeziehung der van-der-Waals Radien ergibt sich für den Flächenbedarf des Pyridiniumions ohne Alkylketten $34,7 \text{ Å}^2$.

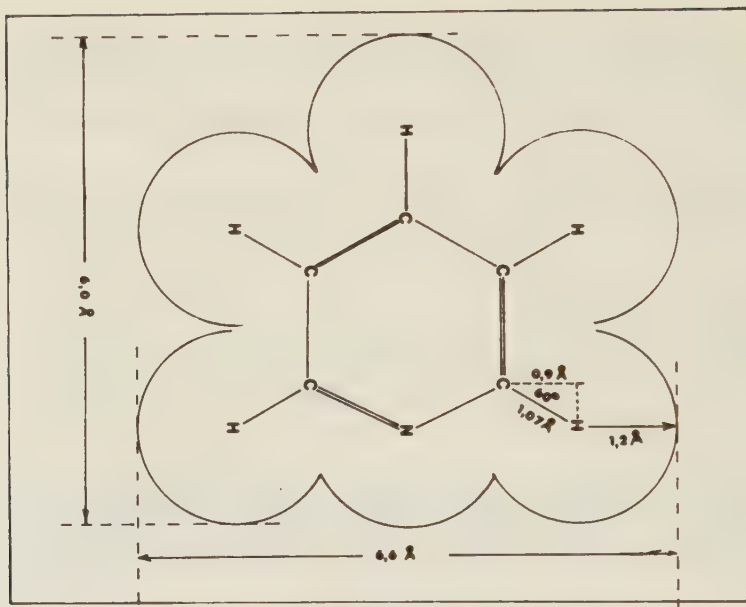


Abb. 16 Flächenbedarf eines Pyridiniumions (34,7 Å)

Die Länge einer Alkylkette mit n_C Kohlenstoffatomen ist $(n_C - 1) \times 1,27 \text{ Å}$, bzw. $(n_C - 1) \times 1,27 \text{ Å} + 2 \text{ Å}$, wenn auch der van-der-Waals Radius der endständigen Methylgruppe berücksichtigt wird. Die Breite der Alkylkette ist für α_1 - und α_2 -Orientierung etwas unterschiedlich und beträgt $4,3 \text{ Å}^2$ (α_1) bzw. $4,6 \text{ Å}^2$ (α_2). Der Flächenbedarf ist dann

$$[(n_C - 1) \times 1,27 + 2,0] \times 4,3 [\text{Å}^2]$$

und

$$[(n_C - 1) \times 1,27 + 2,0] \times 4,6 [\text{Å}^2]$$

In der Tabelle 8 ist der berechnete Flächenbedarf flach ausgebreiteter Kationen mit den Äquivalenflächen der einzelnen Silicate verglichen

Tab. 6 Vergleich zwischen theoretischer und experimentell beobachteter Kettenlänge der Kationen beim Übergang der Anordnung der Ketten im Schichtzwischenraum von der Mono-/Di- bzw. Di-/Trischichtstruktur.

Kettenlänge n_C	Flächenbedarf eines flachliegenden Alkylpyrid. ions $\text{\AA}^2$	Hektorit $\bar{F} = 98 \text{ \AA}^2$	Montmorillonit v. Geisenheim $\bar{F} = 75 \text{ \AA}^2$	Montmorillonit v. Cyprien $\bar{F} = 60 \text{ \AA}^2$	Beidellit $\bar{F} = 56 \text{ \AA}^2$	Vermiculit $\bar{F} = 37 \text{ \AA}^2$
1	40	MONOSCHICHTEN	MONOSCHICHTEN	MONOSCHICHTEN	MONOSCHICHTEN	Keine Reaktion
2	46					
3	52					
4	57					
5	62					
6	67					
7	72					
8	78					
9	83					
10	89					
11	94	DISCHICHTEN	DISCHICHTEN	DISCHICHTEN	DISCHICHTEN	Keine Reaktion
12	99					
13	105					
14	110					
15	116					
16	121					
17	126					
18	132					
		DISCHICHTEN		TRISCHICHTEN		

----- EXPERIMENTELL

----- THEORETISCH

Man erkennt, daß tatsächlich die Trischichtstruktur auftritt, wenn der Quotient F/Ae den Wert 2,0 überschreitet.

Für den Übergang von der Mono- in die Dischichtstruktur treten dagegen nur bei dem am niedrigsten geladenen Hektorit kleine Diskrepanzen auf. Bei den anderen Silicaten ist die Monoschichtstruktur bis zu längeren Alkylketten hin stabil, d. h. auch Werte des Quotienten $\frac{F}{Ae} > 1,0$.

So sollte beim Beidellit mit der Äquivalenfläche von $54 \text{ \AA}^2$ die Monoschicht nur mit Kationen ($F/Ae < 1$) gebildet werden, deren Flächenbedarf F kleiner als $54 \text{ \AA}^2$ ist. Diese Bedingung wäre nur bis zum Propylpyridiniumion mit einem Flächenbedarf von $52 \text{ \AA}^2$ erfüllt. Tatsächlich ist die Monoschichtstruktur aber bis hin zum Octyl-pyridiniumion mit einem Flächenbedarf von $78 \text{ \AA}^2$ stabil. ($F/Ae = 1,43$)

Diskrepanzen können bedeuten, daß die einfachen geometrischen Betrachtungen zur Deutung nicht ausreichen oder daß der Existenzbereich der Monoschichtstruktur dadurch ausgedehnt wird, daß mit steigenden Alkylkettenlängen nicht mehr alle organischen Kationen gegen Alkylpyridiniumionen ausgetauscht werden. Daß die letzte Deutung zutrifft, zeigt die quantitative Verfolgung des Kationenaustausches (Tab. 9).

Für den Hektorit fällt die gebundene Menge Alkylpyridiniumionen allmählich von 100 % mit Äthylpyridiniumionen auf ca. 60 % mit Dodecylpyridiniumionen ab. Im Bereich $n_C = 12$ bis 18 ist der erreichbare Austauschgrad innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 5\%$) konstant.

Beim Montmorillonit von Geisenheim ist der Austausch mit Äthyl- und Propylpyridiniumionen nicht quantitativ. Er nähert sich dem quantitativen Wert mit n-Butylpyridiniumionen und sinkt dann mit wachsender Alkylkettenlänge auf 80 bis 85 % ab. Bei Alkylkettenlängen

Tab. 7 Eingetauschte Mengen an Alkylpyridiniumionen in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n_C in % des Kationenaustauschvermögens

Ketten länge n_C	Eintauschmengen in % des Kationenaustauschvermögens bei			
		Montmorillonit	Montmorillonit	
	Hektorit	v. Geisenheim	v. Cypern	Beidellit
1				
2	100	87	100	97
3	91	85		96
4		96	98,5	89
5	81	85	94,5	81
6		90	91	80
7	80	84	83	81
8		86	83	83
9	70	81	82	88
10	69	84	86	100
11	65	88	89	
12	61	92	96	101
13	61	102	105	101
14	63	98	98	100
15	61	98	101	98
16	63	96	96	96
17	57	100	100	96
18	58	97	96	101

mit 13 und mehr C-Atomen wird der Austausch wieder quantitativ.

Bei dem höher geladenen Montmorillonit von Cypern ist der Eintausch zunächst quantitativ, er sinkt aber in den Komplexen mit $n_C = 5$ bis $n_C = 12$ stark ab. Das Minimum liegt bei $n_C = 9$ mit 82 %. Für $n_C = 12$ wird der Austausch wieder quantitativ.

Bei dem noch höher geladenen Beidellit liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Montmorillonit von Cypern. Die kurzkettingen Verbindungen werden wieder quantitativ eingetauscht. Der maximal erreichte Austauschgrad beginnt mit Butylpyridiniumionen abzusinken und durchläuft zwischen $n_C = 5$ und $n_C = 7$ ein Minimum. Von $n_C = 10$ an ist die Austauschreaktion wieder 100 %.

Durch das Absinken des Austauschgrades werden die diskutierten Diskrepanzen zwischen Strukturtyp und geometrischer Überlegung verständlich. Bei nicht quantitativem Austausch stehen den Alkylpyridiniumionen im Schichtzwischenraum größere Flächen zur Verfügung, so daß der Quotient F/A_e für Monoschichten > 1 wird.

Der Zusammenhang zwischen dem erwarteten und beobachteten Strukturtyp, dem Flächenbedarf der Alkylpyridiniumionen und dem maximal erreichbaren Austauschgrad ist in den Abb. 17 bis 20 dargestellt. Darin ist durch unterschiedliche Schraffur jeweils der Bereich hervorgehoben, in dem bei quantitativem Kationenaustausch die Mono-, Di- oder Trischichtstruktur auftreten sollte. Die Grenzen zwischen diesen Strukturen entsprechen der einfachen bzw. der doppelten Äquivalentfläche des jeweiligen Silicats.

Als Meßwert ist über der C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations das Produkt aus berechnetem Flächenbedarf eines Alkylpyridiniumions in einer dichten Monoschichtstruktur und dem erreichbaren Austauschgrad aufgetragen, d. h. die in Wirklichkeit vom Kation beanspruchte Fläche. Die einzelnen Meßpunkte stellen die unterschiedliche Kationen-anordnung symbolisch dar.

(-●- Proben mit Monoschichtstruktur; -○- Proben mit überwiegend Monoschichtstruktur, nichtintegrale Interferenzen zeigen statistisch verteilte Dischichtverbände an, -■- Proben mit Dischichtstruktur; -□- Proben mit überwiegend Dischichtstruktur; nichtintegrale Interferenzen zeigen statistisch verteilte Trischichtverbände an; -▲- Proben mit Trischichtstruktur)

Die bei nicht quantitativ verlaufendem Austausch im Gitter verbleibenden anorganischen Zwischenschichtkationen bleiben bei dieser Flächenbetrachtung unberücksichtigt.

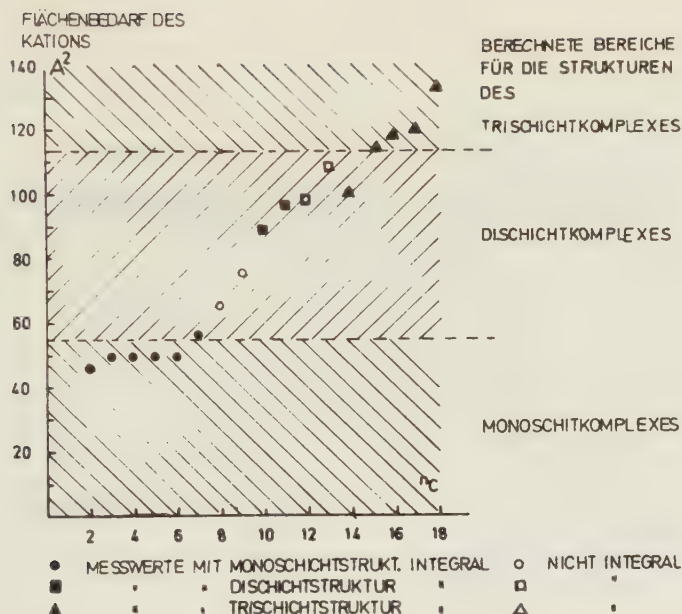


Abb. 17 Zusammenhang zwischen der einem Kation im Schichtzwischenraum unter Berücksichtigung des Austauschgrades zur Verfügung stehende Fläche, der Alkylkettenlänge und dem Strukturtyp, für Alkylpyridinium-beidellit Schichtkomplexe.

In der Mehrzahl der untersuchten Proben stimmen erwartete und beobachtete Strukturen gut überein. In den Grenzbereichen ist gelegentlich der Übergang zur nächsthöheren Schichtstruktur um ein C-Atom zu größeren Kationen hin verschoben. Bei der Beurteilung dieser Verschiebungen muß man berücksichtigen, daß die Ladungsverteilung in den Schichtsilicaten nicht homogen ist und die theoretischen Grenzen aus mittleren Ladungsdichten berechnet werden mußten.

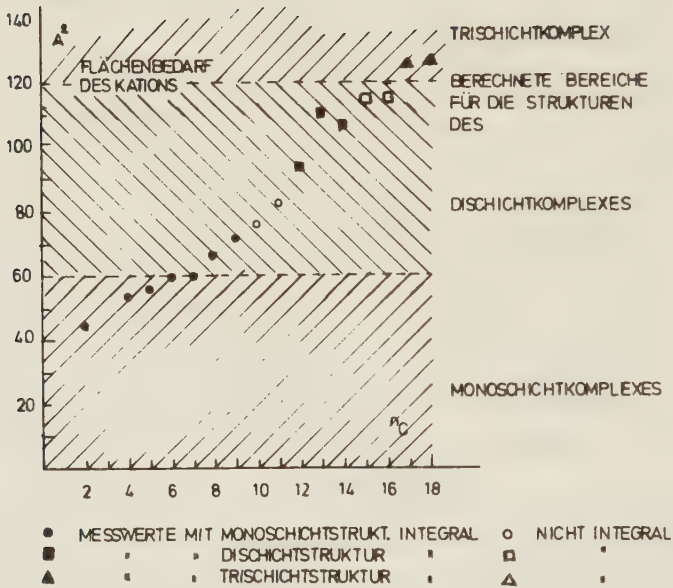


Abb. 18 Zusammenhang zwischen der einem Kation im Schicht-zwischenraum unter Berücksichtigung des Austauschgrades zur Verfügung stehende Fläche, der Alkylkettenlänge und dem Strukturtyp, für Schichtkomplexe des Alkylpyridiniummontmorillonit von Cypern.

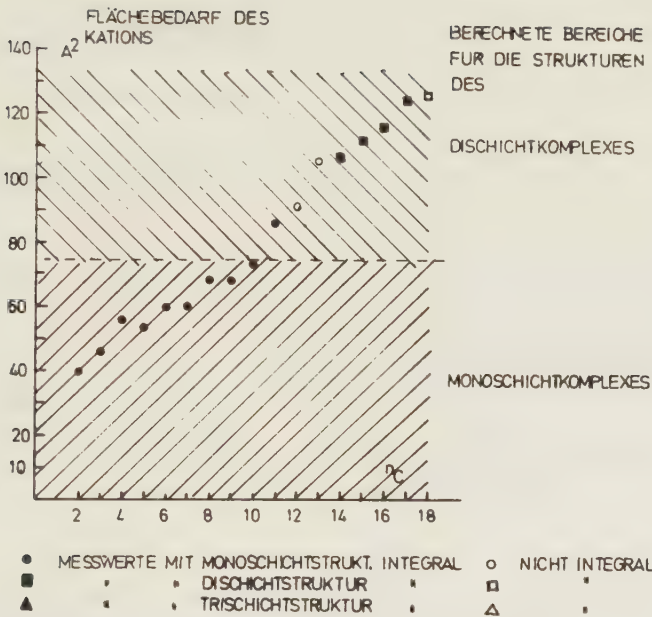


Abb. 19 Zusammenhang zwischen der einem Kation im Schicht-
zwischenraum unter Berücksichtigung des Austauschgrades zur
Verfügung stehende Fläche, der Alkylkettenlänge und dem Struktur-
typ, für Schichtkomplexe des Alkylpyridiniummontmorillonit von
Geisenheim.

lagern und verschiedene Bereiche gegeneinander orientiert sind. An den Grenzen dieser Domänen müssen dann Hohlräume entstehen, die einen größeren mittleren Platzbedarf bedingen. Die Wahrscheinlichkeit, daß statistische Domänen entstehen, ist umso größer, je größer die Äquivalentfläche des Silicats ist.

6. Ergebnis der IR-Untersuchungen

Um die Orientierung der Pyridiniumringe in den Alkylpyridinium-silicaten nachzuweisen, wurden Dichroismusmessungen an Proben mit $n_C = 1, 6, 10, 14$ und 18 durchgeführt. Das Pyridiniumion ist planar, hat eine zweizählige Achse (z) und zwei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen (xz, yz) (Abb. 21) und entspricht somit der Punktgruppe C_{2v} .

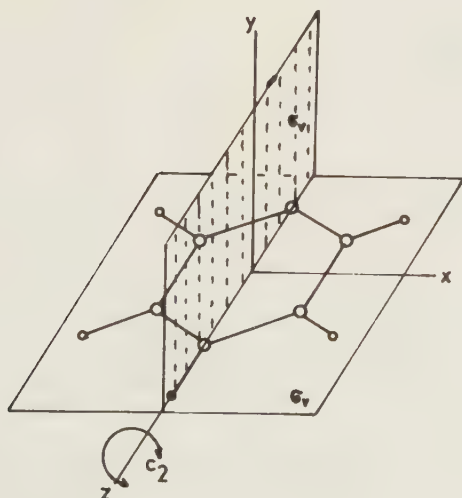


Abb. 21 Symmetrieelemente des Pyridiniumions, Punktgruppe C_{2v} .

Die Schwingungen des Ions werden in folgende Klassen eingeteilt :

1. Symmetrieklasse A_1 mit Dipoländerungen parallel zur C_2 -Achse (z)
2. Symmetrieklasse A_2 infrarot inaktiv
3. Symmetrieklasse B_1 mit Dipoländerungen parallel zur x-Achse
4. Symmetrieklasse B_2 mit Dipoländerungen parallel zur y-Achse

In der Tab. 8 sind die untersuchten Absorptionsbanden des Pyridinium- und verschiedener Alkylpyridiniumbeidellite zusammengestellt. Die Infrarotspektren stimmen mit den Spektren der freien organischen Verbindungen überein.

Tab. 8 Beobachtete Absorptionsbanden des Pyridinium bzw verschiedener Alkylpyridiniumbeidellite

Ionenart	Wellenzahlen in cm^{-1}		
$Py^+ - H$	671		755
$Py^+ - CH_3$	678		770
$Py^+ - C_2H_5$	670	682	785
$Py^+ - C_4H_9$	696	730	770
$Py^+ - C_6H_{13}$	685	725	775
$Py^+ - C_{10}H_{21}$	688	720	778
$Py^+ - C_{14}H_{29}$	696	718	775
$Py^+ - C_{18}H_{37}$	684	718	774

Die Absorptionsbanden um $680\ cm^{-1}$ und $770\ cm^{-1}$ sind als 'out-of-plane'-Schwingungen zu bezeichnen. Bei Alkylketten mit $n_C \geq 4$ tritt eine Bande um $730\ cm^{-1}$ auf. Sie wurde auf Grund experimenteller Befunde an deuterierten Paraffinen als CH_2 -Rocking-Schwingung erkannt. (12) Im Bereich $800\ cm^{-1}$ bis $1200\ cm^{-1}$ sind die Absorptionsbanden der Zwischenschichtkationen durch Absorptionsbanden des Beidellits überdeckt. Bei höheren Wellenzahlen liegende Absorptions-

banden des Pyridiniumbeidellits bei verschiedenen Neigungswinkeln des Beidellitfilmes im IR-Strahlengang dargestellt. Nur die Banden bei 677 cm^{-1} und 755 cm^{-1} mit Dipolmomentänderungen senkrecht zur molekularen Ebene, zeigen zunehmende Absorption mit steigendem Einfallswinkel des polarisierten IR-Strahls. Die beiden Schwingungen entsprechen $\nu_4(B_2)$ und $\nu_{11}(B_2)$ (Abb. 22) (15).

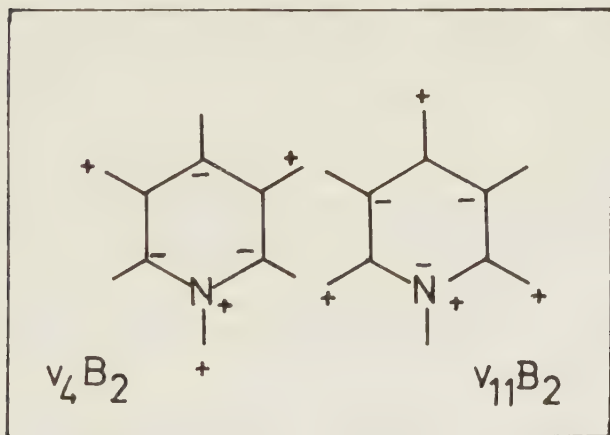


Abb. 22 Die für die Dichroismusmessungen verwendeten 'out-of-plane'-Molekülschwingungen

Zum Vergleich sind auch die winkelunabhängigen Banden bei 1491 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} mit eingezeichnet. Das Pyridiniumion muß daher mit der aromatischen Ebene parallel zur Silicatschicht liegen.

Die aus röntgenographischen Messungen für die Monoschichtsolvate erhaltenen Aussagen über die parallele Lage der Aromaten zur Silicatschicht konnten damit durch IR-Messungen bestätigt werden.

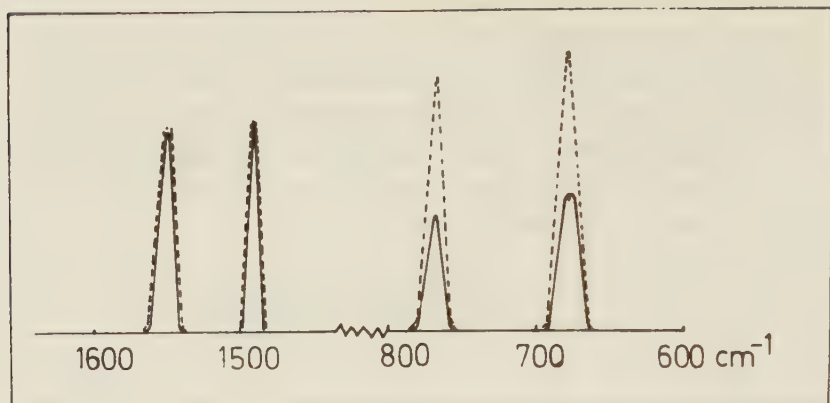


Abb. 23 Infrarotabsorptionsbanden bei 677 cm^{-1} und 755 cm^{-1} von Pyridiniumbeidellit die den Absorptionsdichroismus zeigen bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln. (— 0° und - - - - - 40°)

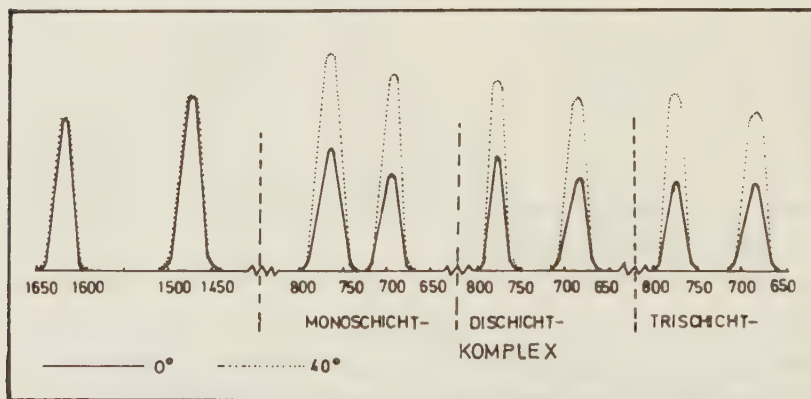


Abb.24 Infrarotabsorptionsbanden von Alkylpyridiniumbeidellit bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln (— 0° und - - - - - 40°).

Monoschichtkomplex = Äthylpyridiniumbeidellit

Dischichtkomplex = Decylpyridiniumbeidellit

Trischichtkomplex = Octadecylpyridiniumbeidellit

Bei den Di- und Trischichtkomplexen war durch röntgenographische Messung die Orientierung der Alkylpyridiniumionen nicht zwingend festzulegen. Da der IR-Dichroismus in diesen Proben im gleichen Umfang beobachtet wurde (Abb. 24) kann auch hier die parallele Lage der Aromatenkationen bei den Di- und Trischichtkomplexen als bewiesen gelten.

II. Komplexe von N-n-Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten mit polaren organischen Molekülen (Schichtsolvate)

Der Oberflächencharakter von Silicaten ist stark polar. Wenig polare organische Verbindungen werden daher an Silicatoberflächen nur schwach adsorbiert. Trotzdem bilden Oniumschichtsilicate (Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Pyridinium-, usw.) äußerst leicht mit den verschiedensten organischen Verbindungen Schichtsolvatkomplexe. Nicht reaktionsfähig scheinen nur die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu sein. In den folgenden Kapiteln werden derartige Solvatkomplexe der Alkylpyridiniumschichtsilicate näher untersucht.

1. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten mit Benzol

Obwohl Alkyl-pyridiniumsalze in Benzol schlecht löslich sind und Benzol von Schichtsilicaten mit anorganischen Zwischenschichtkationen nicht im Kristallinneren aufgenommen wird, tritt es leicht in den Schichtzwischenraum von Alkylpyridiniumschichtsilicaten unter Komplexbildung ein. Voraussetzung dafür ist lediglich, daß der Alkylrest des Kations eine kritische Kettenlänge überschreitet. Diese kritische Kettenlänge ist mit der Kettenlänge beim Übergang von der Mono- in die Dischichtstruktur in der Ausgangsverbindung identisch. Je höher die Silicatschichten geladen sind, bei desto kleineren Alkylkettenlängen der Alkylpyridiniumausgangsverbindung beginnt daher die Solvatbildung.

Die Meßergebnisse mit Benzol als Komplexbildner sind in der Tab. 9 zusammengefaßt und in den Abb. 25 bis 28 graphisch dargestellt. Der Schichtabstand der Benzolkomplexe ändert sich nicht linear mit der Kettenlänge der Ausgangsverbindung. Es treten mehr oder weniger ausgeprägte Stufen der Schichtabstände in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge des Kations auf.

Tab. 9 Schichtabstände der Benzol-Solvatkomplexe mit Alkyl-pyridinium-beidellit, Alkyl-pyridinium-montmorillonit von Cypern und Geisenheim und Alkyl-pyridinium-hektorit in Abhängigkeit von der Kettenlänge (n_C) der Alkylpyridiniumausgangsverbindung.

n_C	Schichtabstände der Schichtsolvatkomplexe mit Benzol bei			
	Beidellit	Montmorillonit von Cypern	Montmorillonit v. Geisenheim	Hektorit
8	29,4			
9	29,4	keine Reaktion mit Benzol		
10	32,1	30,7		
11	32,1	32,2		
12	34,6	35,3	32,1	
13	37,0	37,2	32,1	32,1
14	37,3	37,2	35,3	32,1
15	37,3	37,2	37,2	35,1
16	40,9	39,2	37,2	35,3
17	41,1	39,2	37,2	39,2
18	42,4	39,2	37,2	39,2

Vom Methyl- bis zum Heptyl-pyridinium-beidellit tritt keine Reaktion auf. Erst wenn in der Ausgangsverbindung sich der Übergang in die Dischichtstruktur durch eine Nichtintegralität der (001) -Interferenzen andeutet, beginnt die Komplexbildung mit einer starken Schichtabstandszunahme von 14,7 Å auf 29,4 Å. Mit zunehmender Kettenlänge im Kation werden einzelne Stufen der Schichtabstände bei $n_C = 10 - 11$ und 32,1 bis 32,3 Å, bei $n_C = 13$ bis 15 und 37,0 bis 37,3 Å und bei $n_C = 16$ bis 18 mit 40,9 bis 42,4 Å beobachtet. Bei $n_C = 12$ wird ein Zwischenwert erreicht, der dem Absolutbetrag nach ziemlich genau zwischen den beiden eingrenzenden Stufen liegt.

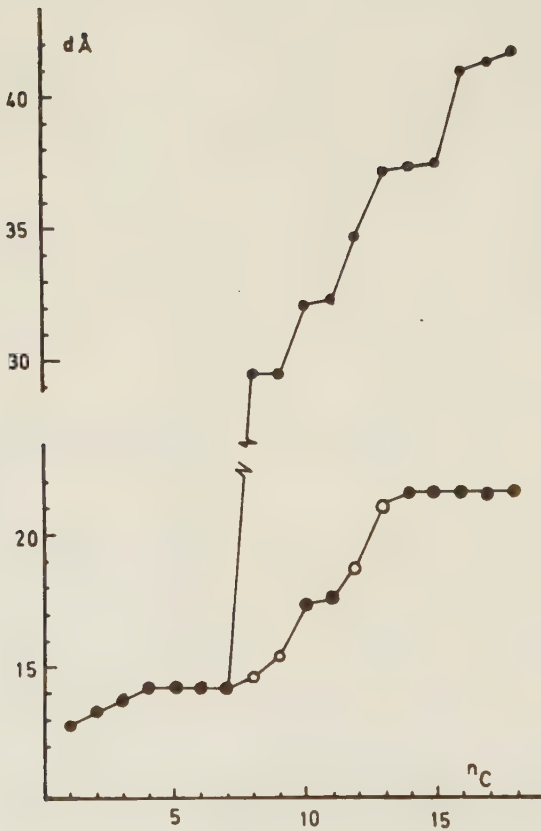


Abb. 25 Schichtabstände der Benzol-Solvatkomplexe von Alkylpyridinium-beidellit und Schichtabstände der Ausgangsverbindung

Der Montmorillonit von Cypern hat eine deutlich niedrigere Schichtladung als der eben beschriebene Beidellit. Von den Alkylpyridiniumderivaten sind die kurzkettigen bis zur Nonylpyridiniumverbindung



Abb. 26 Schichtabstände der Benzolsolvatkomplexe von Alkylpyridinium-montmorillonit von Cypern und Schichtabstände der Ausgangsverbindung

nicht zur Komplexbildung mit Benzol befähigt. (Abb. 26) Solvatkomplexbildung tritt erst mit der Decyl-pyridiniumverbindung auf, bei der in der getrockneten Ausgangsverbindung der Übergang zur Dischichtstruktur erfolgt. In den Schichtabständen der Komplexe

sind zwei deutliche Plateaus bei $n_C = 13$ bis 15 und $37,2 \text{ \AA}$ sowie bei $n_C = 16$ bis 18 und $39,2 \text{ \AA}$ zu beobachten.

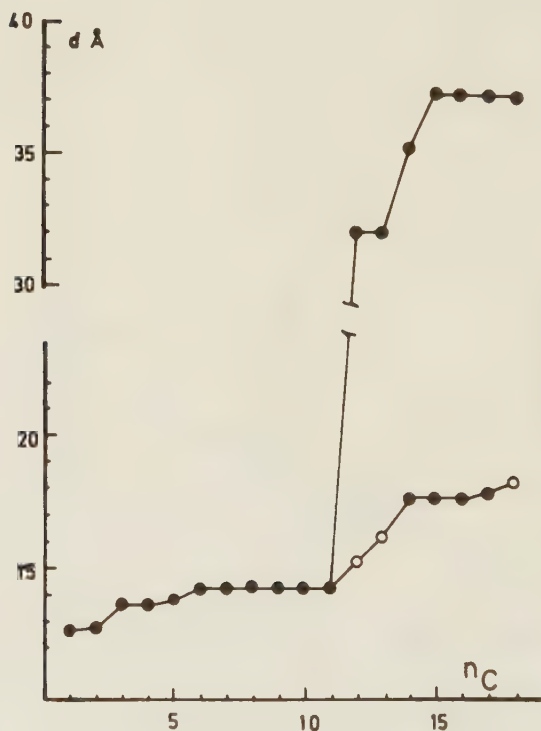


Abb. 27 Schichtabstände der Benzol-Solvatkomplexe von Alkylpyridinium-montmorillonit von Geisenheim und Schichtabstände der Ausgangsverbindung

Mit dem noch niedriger geladenen Montmorillonit von Geisenheim beginnt die Komplexbildung erst bei der Dodecyl-pyridiniumverbindung, bei der in der getrockneten Ausgangsverbindung wieder der Übergang

von der Mono- in die Dischichtstruktur an nichtintegralen (001)-
Serien zu erkennen ist. Im Bereich der Komplexbildung liegen aus-
geprägte Stufen bei $n_C = 12$ bis 13 und 32,1 Å sowie bei $n_C = 15$ bis 18
mit 39,2 Å.

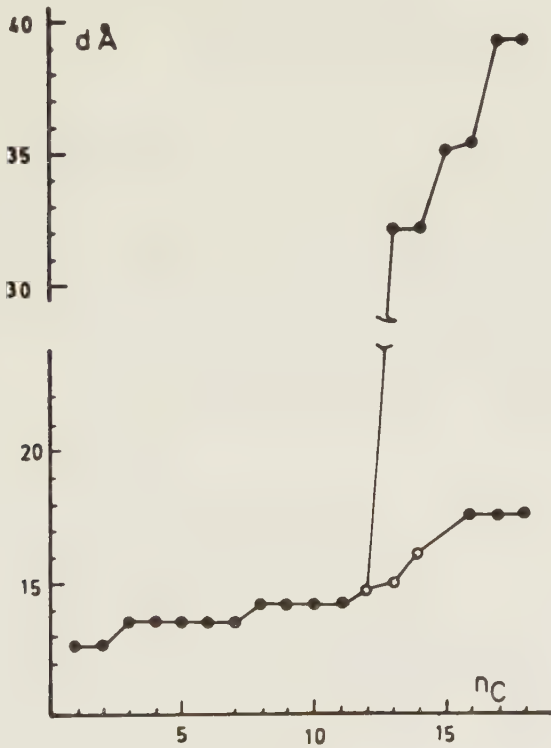


Abb. 28 Schichtabstände der Benzol-Solvatkomplexe von Alkyl-
pyridinium-hectorit und Schichtabstände der Ausgangsverbindung.

Die Beobachtungen an den Alkyl-pyridinium-hectoriten ähneln den
Ergebnissen mit dem Montmorillonit von Geisenheim. Es werden

drei Plateaus ausgebildet, das erste bei $n_C = 13$ bis 14 und $32,1 \text{ \AA}$, das zweite bei $n_C = 15$ bis 16 und $33,1$ bis $35,3 \text{ \AA}$ und das dritte bei $n_C = 17$ bis 18 und $39,2 \text{ \AA}$.

1.1 Deutung der Schichtabstände durch Einbau diskreter Benzol-schichten in die Alkyl-pyridinium-komplexe

Aus dem stufenweisen Ansteigen der Schichtabstände kann man folgern, daß die Benzolmoleküle in regelmäßigen Schichten eingebaut werden. Die Stufenhöhen sind allerdings nicht immer gleich und betragen entweder $3,3$ oder $4,9 \text{ \AA}$. Die kleineren Werte erscheinen plausibel. Eine Schichtdicke von $3,3 \text{ \AA}$ entspricht der van-der-Waalsdicke eines Benzolringes senkrecht zur aromatischen Ebene. (15) Die 'Schichtdicke' von $4,9 \text{ \AA}$ kann dagegen nicht ohne weiteres mit den Abmessungen eines Benzolringes in Verbindung gebracht werden.

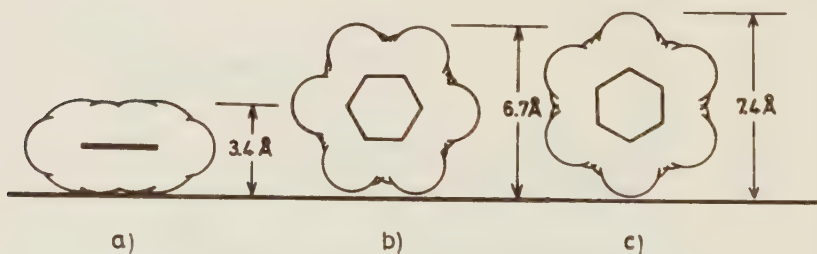


Abb. 29 Dimensionen eines Benzolmoleküls

Hier müßte man annehmen, daß die Molekülebene gegen die Silicatschichten geneigt ist. Je nachdem ob die Moleküle die Lagen entsprechend der Abb. 29 b) oder c) einnehmen, müßten die Neigungswinkel 40 bis 48° betragen. In der Folge werden Benzolmoleküle mit paralleler Lage zur Silicatschicht als A-Schichten, solche mit einer Neigung zur Silicatschicht als B-Schichten bezeichnet.

Mit diesen Annahmen, daß sich die Benzolmoleküle immer schichtweise entweder parallel oder schräg zu den Silicatschichten einlagern, kann man die experimentell beobachteten Schichtabstände der Benzolverbindungen recht befriedigend deuten. Man kann dazu die theoretischen Schichtabstände mit der Formel

$$d_L = 9,6 \text{ \AA} + x \cdot 3,3 \text{ \AA} + y \cdot 4,9 \text{ \AA}$$

errechnen. Die Größen x und y geben dabei die Anzahl von Benzolschichten A und B wieder. Die Pyridiniumreste der Kationen sind dabei nicht besonders berücksichtigt, da sie in ihren Dimensionen von einem Benzolmolekül nicht zu unterscheiden sind.

In der Tab. 10 sind die entsprechenden Werte für x und y für die Beidellitschichtsolvatkomplexe zusammengestellt. Zur einfachen Kontrolle sind auch die beobachteten und die für die angenommenen Werte von x und y berechneten Schichtabstände aufgeführt. Es zeigt sich, daß kaum Abweichungen von mehr als $0,3 \text{ \AA}$ auftreten. Auch für die anderen untersuchten Montmorillonite (Tab. 11 bis 13) ergeben sich ähnlich gute Übereinstimmungen.

Tab. 10 Versuch zur Interpretation der Schichtabstände von Benzol-Solvatkomplexen der Alkylpyridiniumbeidellite mit der Annahme alternieren der Schichten von Benzolmolekülen mit Dicken von $3,3$ bzw. $4,9 \text{ \AA}$.

n_C	Zahl der Schichten vom Typ A $3,3 \text{ \AA}$ Dicke	Zahl der Schichten vom Typ B $4,9 \text{ \AA}$ Dicke	Schichtabstände der Benzolkomplexe	
	x	y	berechnet in $\text{\AA}$	beobachtet
8,9	3	2	29,1	29,4
10, 11	4	2	32,2	32,0-32,3
13-15	4	3	37,3	37,0-37,3
16, 17	5	3	40,7	40,9-41,1
12	3	3	34,0	34,6
18	4	4	42,2	42,4

Tab. 11 Versuch zur Interpretation der Schichtabstände von Benzol-Solvatkomplexen der Alkylpyridiniummontmorillonite von Cypern mit der Annahme alternierender Schichten von Benzolmolekülen mit Dicken von 3,3 und 4,9 Å.

n_C	Zahl der Schichten vom		Schichtabstände der	
	Typ A 3,3 Å Dicke	Typ B 4,9 Å Dicke	Benzolkomplexe berechnet	beobachtet
	x	y	in Å	
13, 14				
15	4	3	37,3	37,0
16, 17	3	4	38,9	39,2
18	6	2	39,0	39,2

Tab. 12 Versuch zur Interpretation der Schichtabstände von Benzol-Solvatkomplexen der Alkylpyridiniummontmorillonite v. Geisenheim mit der Annahme alternierender Schichten von Benzol mit Dicken von 3,3 und 4,9 Å.

n_C	Zahl der Schichten vom		Schichtabstände der	
	Typ A 3,3 Å Dicke	Typ B 4,9 Å Dicke	Benzolkomplexe berechnet	beobachtet
	x	y	in Å	
12, 13	4	2	32,4	32,1
15, 16				
17, 18	4	3	37,3	37,2

Tab. 13 Versuch zur Interpretation der Schichtabstände von Benzol-Solvatkomplexen der Alkylpyridiniumhektorite mit der Annahme alternierender Schichten von Benzol mit Dicken von 3,3 und 4,9 Å.

n_C	Zahl der Schichten vom		Schichtabstände der	
	Typ A 3,3 Å Dicke	Typ B 4,9 Å Dicke	Benzolkomplexe berechnet	beobachtet
	x	y	in Å	
13, 14	4	2	32,3	32,1
17, 18	3	4	38,9	39,2

Zur Deutung der Schichtabstände blieb in den Tab. 10 bis 13 der Beitrag der Alkylpyridiniumkationen unberücksichtigt. Dies ist, wie bereits erwähnt, für den Pyridinring selbst ohne weiteres akzeptabel, für die Alkylketten aber nicht. Wenn die Alkylkette eine all-trans-Konfiguration bei der Komplexbildung beibehält, müßte sich der Pyridinring von seiner parallelen Lage zur Silicatschicht in ganz bestimmter Weise abheben, was eine stufenweise Änderung des Winkels α zwischen der Alkylkette und der Silicatschicht zur Folge hätte. (Abb. 30)

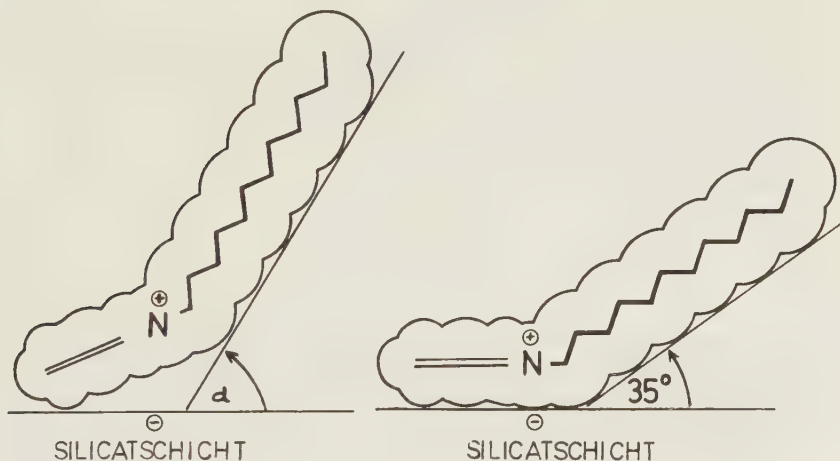


Abb. 30 Orientierungsmöglichkeiten der Alkylketten der Alkylpyridiniumionen zur Silicatschicht. Die Alkylketten haben all-trans-Konformation und sind unter dem Winkel α gegen die Silicatschicht geneigt.

Eine solche Änderung des Winkels erscheint aus energetischen Gründen äußerst unwahrscheinlich.

1.2 Versuch zur Deutung der stufenweisen Schichtabstandsänderungen durch die Anordnung der Alkylpyridiniumionen

In der Abb. 31 sind die berechneten Schichtabstände für die Mono- und Dischichtstruktur der Kationen in all-trans-Konformation und mit Neigungswinkeln von 35° , 55° und 90° gegen die Silicatschichten aufgetragen. (Kurve 1, 2, 3 : berechnete Schichtabstände für Alkylpyridiniumeinfachschichten mit Neigungswinkeln $\alpha = 35^\circ, 55^\circ, 90^\circ$.

Kurve 4, 5, 6 : berechnete Schichtabstände für Alkylpyridiniumdoppelschichten mit Neigungswinkeln $\alpha = 35^\circ, 55^\circ, 90^\circ$.)

Alle experimentell beobachteten Schichtabstände liegen im Bereich von Monoschichten mit Neigungswinkeln von 55° bis 90° bzw. von Doppelschichten mit 35° (schraffierter Bereich in Abb. 31). Von all diesen Möglichkeiten ist die mit einem Neigungswinkel von 35° aus energetischen Gründen am wahrscheinlichsten. Hier kann der Pyri-

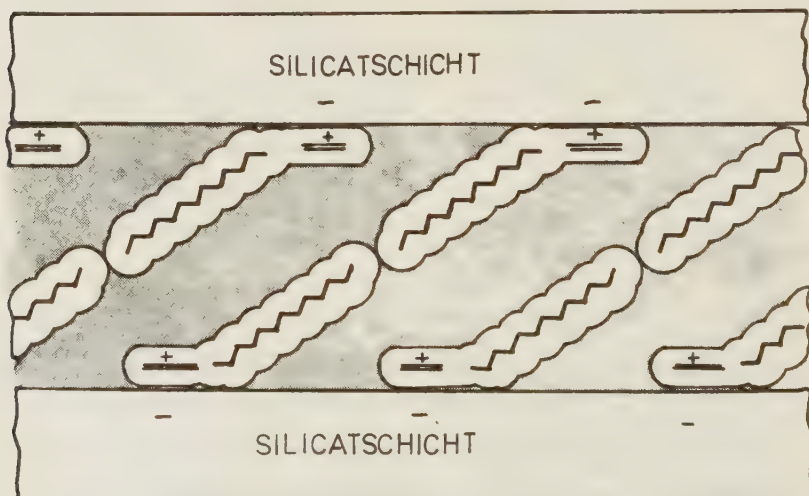


Abb. 32 Di-'molekulare' Schichten von Alkylpyridiniumionen im Schichtzwischenraum mit einem Neigungswinkel der Alkylketten von $\alpha = 35^\circ$.

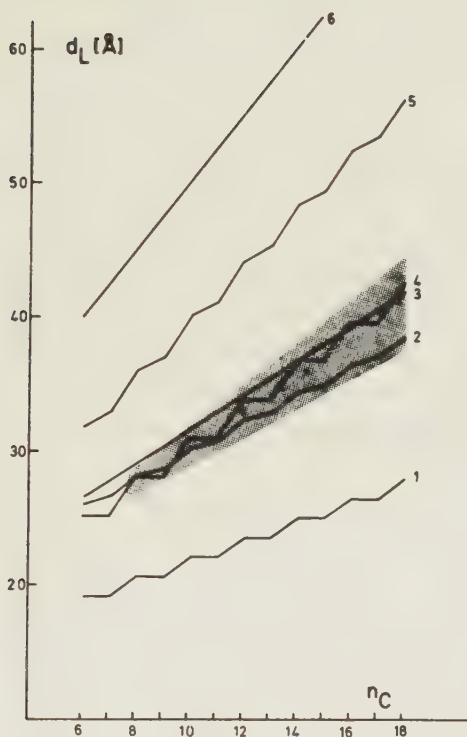


Abb. 31 Zunahme der Schichtabstände von Alkyl-pyridinium-beidellit Schichtsolvatkomplexen mit polaren aromatischen Molekülen und mit wachsender Kettenlänge (n_C) der Alkylpyridiniumionen.

Kurven 1, 2, 3 : berechnete Schichtabstände für Monoschichten von Alkylpyridiniumionen mit Neigungswinkeln $\alpha = 35^\circ$, 55° , und 90° .

Kurven 4, 5, 6 : berechnete Schichtabstände für Di-'molekulare' Schichten von Alkylpyridiniumionen und Neigungswinkeln $\alpha = 35^\circ$, 55° , 90° .

 experimentell gefundene Schichtabstände

dinring flach auf der Silicatschicht aufliegen und die Alkylketten können die günstige all-trans Konformation annehmen. (Abb. 32)

Die Hohlräume zwischen den Kationen sind durch Benzol ausgefüllt.

Bei einer solchen Anordnung müßte der Schichtabstand mit steigender Alkylkettenlänge alternierend um Beträge von 0 bzw. $2,92 \text{ \AA}$ zunehmen. Diese theoretischen Stufen sind aber deutlich kleiner als die experimentell beobachteten Stufenhöhen.

Es ist naheliegend, daß sich die Kationen und die Benzolmoleküle in ihren Dimensionen in optimaler Raumerfüllung einander anpassen. Da die Benzolmoleküle selbst starr sind, können sie sich nur durch Änderung des Neigungswinkels der Molekülebene anpassen. Die Alkylketten der Kationen können sich dagegen formal durch Konformationsänderungen beliebig gut adaptieren. Wie in der Abb. 33 gezeigt, ändert sich die potentielle Energie einer C-C-Bindung periodisch bei einer Rotation um 360° . Für die reine trans-Konformation wird ein ausgeprägtes Energieminimum beob-

ROTATIONSISOMERIE BEI DREHUNG UM EINE C-C-BINDUNG:

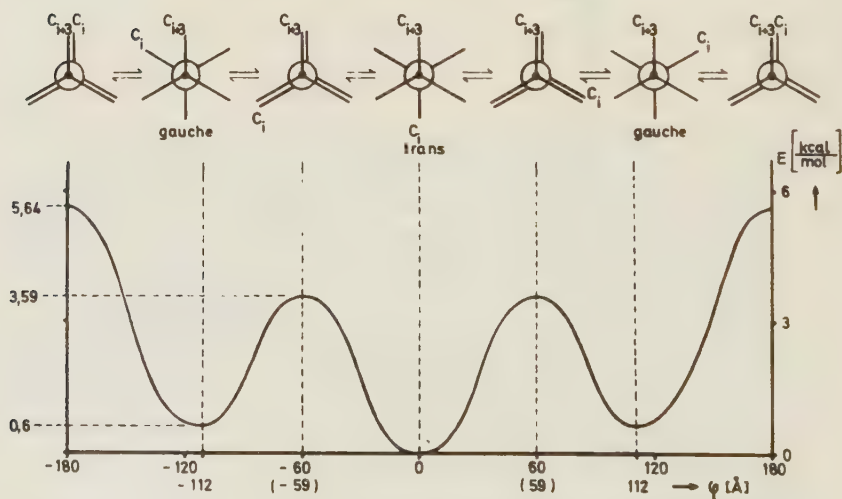


Abb. 33 Änderung der potentiellen Energie einer C-C-Bindung bei der Rotation um 360° .

bachtet. Ein zweites etwas höher liegendes Minimum trifft für die gauche-Bindung zu. Trans- und gauche-Konformationen sind durch Energieberge voneinander getrennt, die max. nur 3 kcal/Mol ausmachen. Formal kann man daher beliebige Konformationen diskutieren. Beim Herausdrehen der Alkylkette aus der all-trans-Konformation werden aber die sterischen Verhältnisse im Festkörper drastisch verändert. Eine gute Raumerfüllung ist nur zu erreichen, wenn alle Kettengleichartige Konformationsänderungen eingehen. Der günstigste Fall ist dabei der, daß jeweils Paare von gauche-Bindungen gebildet werden, die durch eine ungerade Zahl von trans-Bindungen voneinander getrennt sind. Solche Konformationen werden als Kinken oder Jogs bezeichnet (17).

Die einfache Kinke lässt sich durch die Konformation $\dots \text{gtg} \dots$ innerhalb einer all-trans Kette beschreiben. Sie wird auch als $2g1$ -Kinke bezeichnet. Beim Einbau von Kinken bleiben die beiden außerhalb des gtg -Bereiches liegenden Teile der Alkylkette parallel zueinander. Die Kette verkürzt sich formal um 1,27 Å in ihrer Längsrichtung, und die beiderseits der Kinken liegenden Kettenteile verschieben sich parallel zueinander. In Richtung der C-C-Ebene beträgt dieser Beitrag $\pm 1,78$ Å, senkrecht dazu um $\pm 1,26$ Å. Bei Kinken höherer Ordnung verkürzt sich die mittlere Kettenlänge um ganzzahlige Vielfache dieses Wertes. Diese Kink-Inkrementen werden in Schichtkomplexen nur dann beobachtet, wenn die Alkylkette senkrecht zu den Schichten stehen. Bei schräg stehenden Ketten ändert sich der Absolutbetrag der Kinkinkrementen. Man muß dabei unterscheiden, ob die Neigungsrichtung in der Ebene der C-Atome in den beiden trans-Bereichen oder senkrecht dazu liegt. Liegt sie senkrecht dazu, so wird die Schichtabstandsverkürzung pro Kinke $x = \sin \alpha \cdot 1,27$ Å, wobei α der Neigungswinkel zwischen der Schichtebene und der Kette ist. Ist die Kette dagegen in der C-C-Ebene geneigt, so treten zwei verschiedene Kinkinkrementen auf, die mit der Versetzung der beiden Kettenenden in der Neigungsrichtung zusammenhängen. Die Kinkinkrementen errechnen sich dann nach $x = 1,27 \cdot \sin \alpha \pm 1,78 \cdot \cos \alpha$ [Å]. Für Neigungswinkel von 35° ergeben sich damit die Werte +0,69 u. -2,15 Å, gleichzeitig spaltet dieser Wert auf in einen größeren und einen kleineren Betrag, je nachdem die erste gauche-Bindung der Kinke zwischen einem gerad- und einem ungeradzahligen C-Atom oder zwischen einem ungerad- und einem geradzahligen C-Atom gebildet wird.

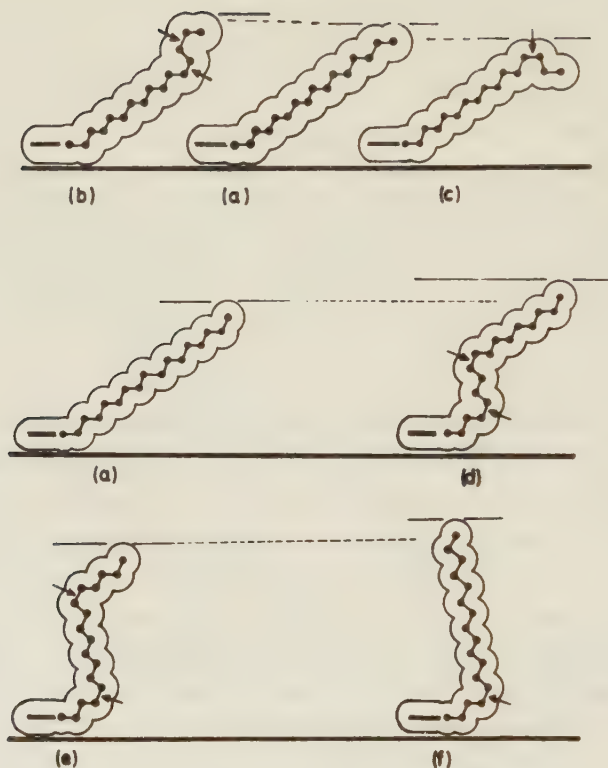


Abb. 34 Ausbildung von Kinken in Alkylketten durch Rotationsisomerisation von trans- in gauche-Bindungen

a) all-trans Alkylkette

b) 2g1-Kinke mit der ersten gauche-Bindung zwischen einem ungerad- und einem geradzahligen Kohlenstoffatom, dadurch wird ein positives Inkrement des Schichtabstandes verursacht.

c) isolierte gauche-Bindung zwischen einem gerad- und einem ungeradzahligen C-Atom nahe am Kettenende, die ein negatives Inkrement des Schichtabstandes bedingt.

d, e) Kinken höherer Ordnung (zwischen ungerad- und geradzahligen C-Atomen) mit hohen positiven Inkrementen des Schichtabstandes.

d) 2g2 -Kinke

e) 2g4-Kinke

f) isolierte gauche-Bindung nahe am Pyridiniumende der Alkylkette.

In der Abb. 34 a bis f sind einige mögliche Kinkkonformationen für Alkylpyridiniumionen aufgezeichnet. Auf die gauche-Bindungen ist hier durch einen Pfeil hingewiesen. Die Abbildung demonstriert auch, daß in bestimmten Fällen auch isolierte gauche-Bindungen sterisch möglich sind, wenn diese nahe an den Kettenenden liegen (Abb. 34 c u. f). Geht man von einem Neigungswinkel von 35° für die all-trans-Kette aus, so ergeben sich als Kinkinkremente $+ 0,7 \text{ \AA}$ für die erste gauche-Bindung zwischen einem ungerad- und einem geradzahligem C-Atom und $- 2,92 \text{ \AA}$, wenn die erste gauche-Bindung zwischen einem gerad- und einem ungeradzahligem C-Atom liegt.

Man kann nun annehmen, daß die Alkylketten der Kationen sich an die Dimensionen der Benzolmoleküle durch den Einbau von Kinken adaptieren. In den Abb. 35 bis 38 sind jeweils die experimentellen Schichtabstände der Benzolkomplexe mit ausgezogenen Linien eingetragen, Zum Vergleich ist der Schichtabstand (Tab. 14) für eine Modell Dischichtstruktur mit all-trans-Ketten unter 35° gestrichelt eingetragen.

Tab. 14 Schichtabstände für eine Modelldischichtstruktur mit Alkylkettenneigung von $\alpha = 35^\circ$ gegen die Silicatschicht.

n_C	Schichtabstände	n_C	Schichtabstände
	d_L in $\text{\AA}$		d_L in $\text{\AA}$
8	28,2	14	36,9
10	31,1	16	39,6
12	34,0	18	42,7

Die punktierten Zwischenwerte geben an, durch welche Anzahl von Kinkeninkrementen aus der Modell-Dischichtstruktur die experimentellen Werte erreicht werden.

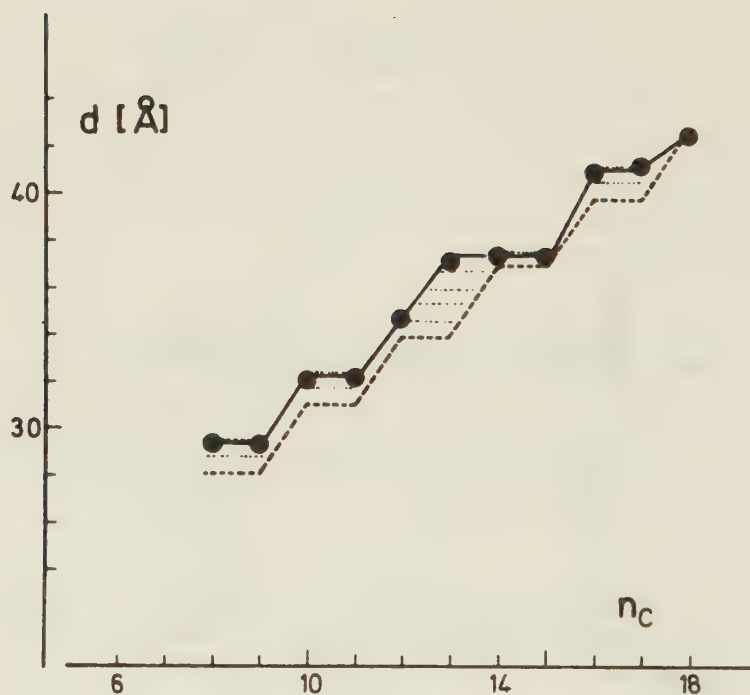


Abb. 35 Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridinium-beidelliten

- experimentelle Schichtabstände
- - - - - berechnete Schichtabstände für di-'molekulare' Schichten der Alkylpyridiniumionen bei einer Neigung der Alkylketten von 35° .
- · · · · positive Inkremente die durch Kinken verursacht werden

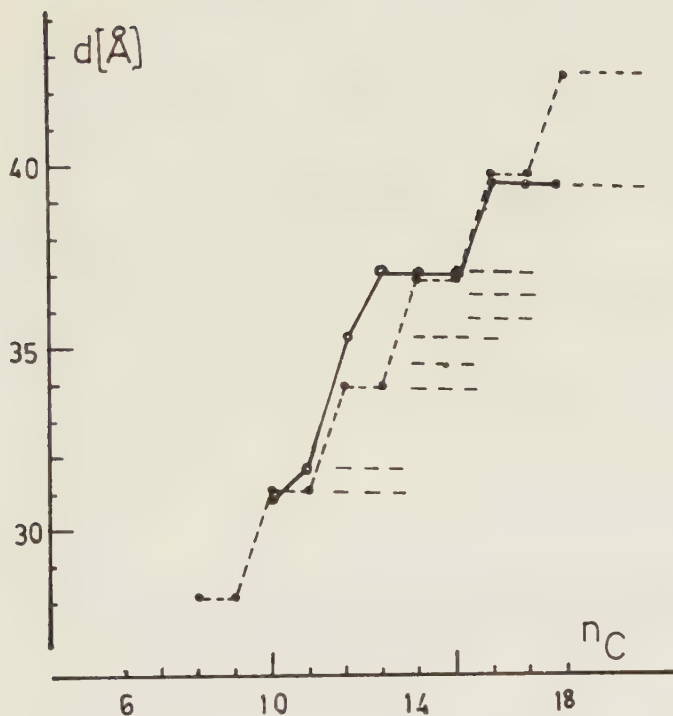


Abb. 36 Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridinium-montmorilloniten von Cypern

- experimentelle Schichtabstände
- - - - - berechnete Schichtabstände für di-'molekulare' Schichten der Alkylpyridiniumionen bei einer Neigung der Alkylketten von 35° .
- · · · · positive und negative Kinkinkremente

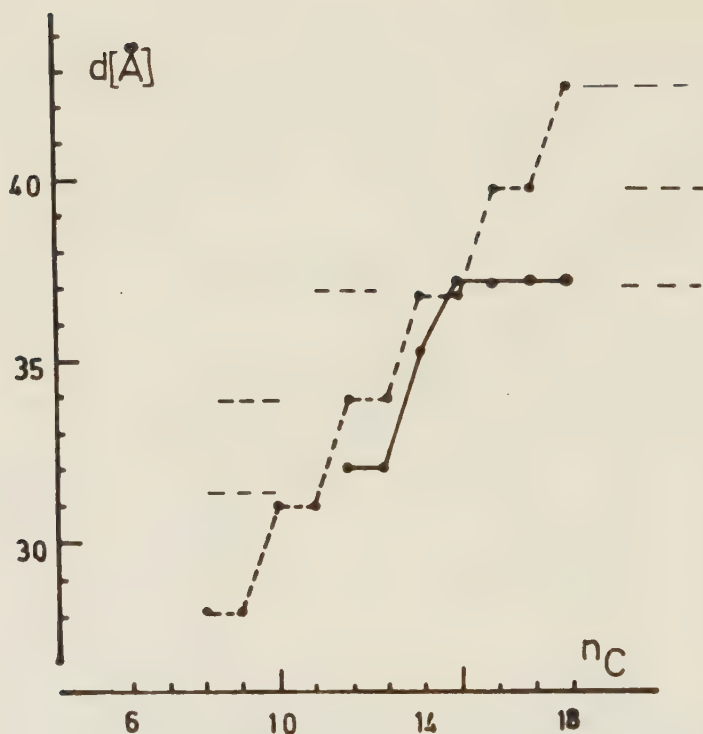


Abb. 37 Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridinium-montmorilloniten von Geisenheim

- experimentelle Schichtabstände
- berechnete Schichtabstände für di-'molekulare' Schichten
- der Alkylpyridiniumionen bei einer Neigung der Alkylketten von 35° .
- negative Kinkinkremente

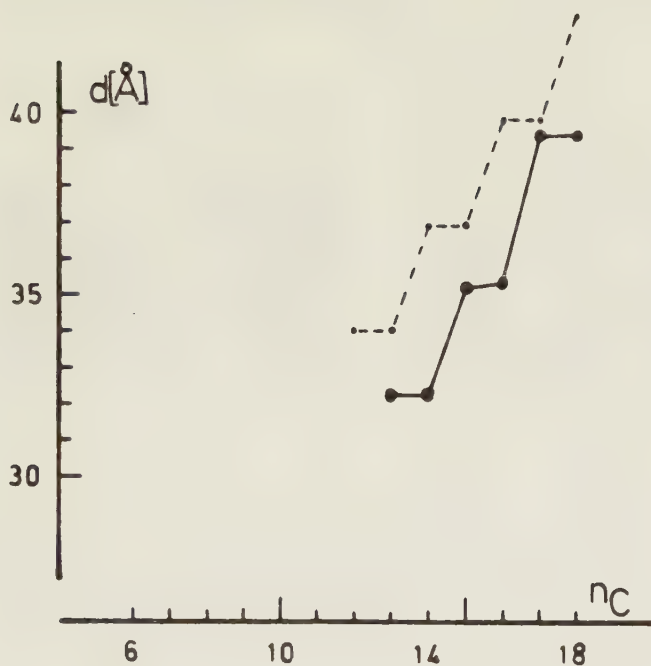


Abb. 38 Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridinium-hektoriten

- experimentell gefundene Schichtabstände
 - - - - - berechnete Schichtabstände für di-'molekulare' Schichten der Alkylpyridiniumionen bei einer Neigung der Alkylketten von 35° .

Abb. 39 zeigt schematisch wie gut sich hierdurch die Alkylketten an die im vorhergehenden Abschnitt postulierten Benzolschichten anpassen können. Dies geht auch aus allen Einzelwerten der in den Tab. 15 bis 18 angeführten Daten hervor.

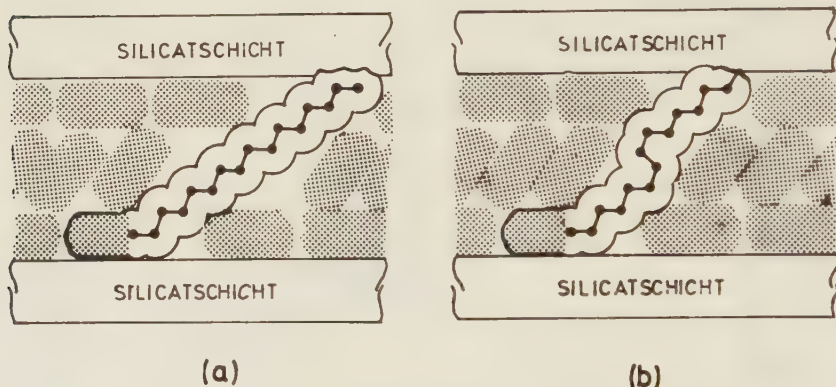


Abb. 39 Modell der Struktur des Schichtzwischenraumes von Alkylpyridiniumbeidellit-Benzol-Komplexen. Die Alkylkette passt sich durch Kinken an die Benzolstruktur an. Dadurch entsteht eine dichte Packung zwischen den Alkylketten und der Benzolstruktur.

a) Alkylketten in der all-trans Konformation

b) Alkylkette mit einer 2g1-Kinke

Anstelle der ausgewählten Kinkenkombinationen sind natürlich auch andere denkbar. Eine Deutung der gemessenen Abstände allein auf Grund hypothetischer Anordnungen der Alkylketten ist nicht zulässig wegen der lockeren Packung. Die Betrachtung soll nur die vielfältigen Adaptionmöglichkeiten demonstrieren. Dabei sind jeweils die für eine bestimmte Alkylkettenlänge erforderliche Anzahl von Kinken und die beobachteten und berechneten Schichtabstände aufgeführt. An Stelle von n Kinken 1. Ordnung könnten auch weniger Kinken höherer Ordnung vorliegen. Die Raumerfüllung sollte dann aber meistens schlechter werden.

Tab. 15 Interpretation der Schichtabstände der Alkylpyridinium-beidellit Benzolkomplexe mit di-'molekularen' Kationenschichten und einem Neigungswinkel von $\alpha = 35^\circ$. Die Alkylketten passen sich durch Kinken an die Benzolstruktur an.

n_C	Zahl der 2gl-Kinken oder 2gn-Kinken mit $n =$	Schichtabstände in Å	
		berechnet	beobachtet
8	2	29,5	29,4
9	2	29,5	29,4
10	2	32,4	32,1
11	2	32,4	32,2
12	1	34,6	34,6
13	5	37,4	37,0
14	1	37,6	37,3
15	1	37,6	37,4
16	2	41,4	40,9
17	2	41,4	41,1
18	0	42,6	42,4

Tab. 16 Interpretation der Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridiniummontmorillonit von Cypern mit di-'molekularen' Kationenschichten und einem Neigungswinkel von $\alpha = 35^\circ$. Die Alkylketten passen sich durch Kinken an die Benzolstruktur an.

n_C	Zahl der 2gl-Kinken oder 2gn-Kinken mit $n =$	Schichtabstände in Å	
		berechnet	beobachtet
10	0	31,1	30,7
11	+ 1	31,8	32,2
12	+ 2	35,4	35,3
13	+ 5	37,4	37,2
14	0	36,9	37,2
15	0	36,9	37,2
16	0	39,8	39,2
17	0	39,8	39,2
18	- 1	39,7	39,2

Tab. 17 Interpretation der Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridiniummontmorillonit von Geisenheim mit di-'molekularen' Kationenschichten und einem Neigungswinkel von $\alpha = 35^\circ$. Die Alkylketten passen sich durch Kinken an die Benzolstruktur an.

n_C	Zahl der 2gl-Kinken oder 2gn-Kinken mit $n=$	Schichtabstände in Å	
		berechnet	beobachtet
12	- 1	31,1	32,1
13	- 1	31,1	32,1
14	-1	34,0	35,3
15	0	36,9	37,2
16	- 1	36,7	37,2
17	- 1	36,7	37,2
18	- 2	36,9	37,2

Tab. 18 Interpretation der Schichtabstände der Benzolkomplexe von Alkylpyridiniumhektorit mit di-'molekularen' Kationenschichten und einem Neigungswinkel von $\alpha = 35^\circ$. Die Alkylketten passen sich durch Kinken an die Benzolstruktur an.

n_C	Zahl der 2gl-Kinken oder 2gn-Kinken mit $n=$	Schichtabstände in Å	
		berechnet	beobachtet
13	-1	31,1	32,1
14	-1	31,1	32,1
15	-1	34,0	35,1
16	-1	34,0	35,3
17	0	39,6	39,2
18	- 1	39,8	39,2

1.3 Deutung der Schichtabstände durch die Benzolstruktur

Die bisher gegebenen Deutungen gehen davon aus, daß die Benzolmoleküle direkt an der Silicatschicht und mit der aromatischen Ebene parallel zu ihnen liegen, weil so die van-der-Waals Wechselwirkung günstig werden kann. Die mit der aromatischen Ebene schräg zur Silicatschicht stehenden Benzolmoleküle sind jedoch nicht einfach zu deuten. Man könnte eine andere Deutung in der Weise versuchen, die Benzolmoleküle so zwischen die Silicatschichten einzubauen, daß ein Maximum von Strukturelementen des kristallinen Benzols erhalten bleibt.

Beim festen Benzol selbst liegen aus den Strukturuntersuchungen von Cox (18, 19), Kohzin (20) und Bacon (21) Hinweise auf gewellte Schichten von Benzolmolekülen vor. Innerhalb dieser Schichten ist die van-der-Waalssche Wechselwirkung relativ stark, zwischen den aufeinanderfolgenden Schichten wesentlich schwächer. Dies geht vor allem daraus hervor, daß mit sinkender Temperatur der Abstand dieser Schichten deutlich kürzer wird. Er sinkt von $3,51_5 \text{ \AA}$ bei -3°C auf $3,40_5 \text{ \AA}$ bei -135°C . Nimmt man an, daß in den Benzolkomplexen der Alkylpyridiniummontmorillonite ähnlich starke Wechselwirkungen zwischen den Benzolmolekülen vorliegen, dann könnte man die beobachteten Schichten mit den geringeren Dicken auch durch solche gewellten Benzolschichten deuten. Für flüssiges Benzol nimmt man an, daß solche Strukturelemente erhalten bleiben. (22)

Eine derartige Deutung wird auch durch einen Vergleich der 'Schichten' - Dimensionen im kristallisierten Benzol und in den Silicatschichten nahegelegt. Im kristallisierten Benzol folgen in Richtung der a-Achse die Benzolmoleküle im Abstand von $7,46 \text{ \AA}$ aufeinander. Die a-Achse des Schichtsilicats beträgt $5,14 \text{ \AA}$. Wenn die a-Richtungen beider Systeme einander parallel gerichtet sind, kann daher jedes dritte Benzolmolekül wieder eine annähernd identische Lage zur Silicatschicht erhalten.

In Richtung der b-Achse ist der kürzeste direkte Benzol-Benzol Abstand

(Abstand der Schwerpunkte) $9,46 \text{ \AA}$. Die b-Achse der dioktaedrischen Silicatschicht liegt knapp unter $9 \text{ \AA}$. Eine geringfügige Verkürzung der Schwerpunktabstände des Benzols würde auch in dieser Richtung für beide Gitter identische Dimensionen ergeben. Daß eine solche Verkürzung möglich ist, zeigt wieder die Temperaturabhängigkeit der Gitterdimensionen von Benzol. Bei -135°C sinkt der Schwerpunktabstand der Moleküle in Richtung der b-Achse auf $9,42 \text{ \AA}$ und bei -196°C auf $9,35 \text{ \AA}$.

Schwieriger ist es, in der Kristallstruktur von Benzol eine Einheit mit einer formalen Dicke von $4,9 \text{ \AA}$ zu finden. Dieser Abstand tritt direkt nur als Projektion des kürzesten Schwerpunktabstandes zwischen den Benzolmolekülen in Richtung der b-Achse auf. Er beträgt dort bei -3°C $4,83 \text{ \AA}$. Da dieser Abstand aber innerhalb der Benzolschichten liegt, kann er Schichtdicken senkrecht dazu nicht erklären. Zwei Stufen mit einer Höhe von jeweils ca. $4,9 \text{ \AA}$ könnte man dagegen verstehen, mit der Annahme, daß Benzolmoleküle die an einer der beiden Silicatschichten angrenzen etwa $1,4$ bis $1,6 \text{ \AA}$ tief in die Si-O-Zwölfringe, oder beide an die Silicatschichten angrenzenden Benzolschichten jeweils $0,7$ bis $0,8 \text{ \AA}$ tief eintauchen können. Eine Eintauchtiefe von $1,6 \text{ \AA}$ wäre bei extrem dichter Packung noch möglich aber recht unwahrscheinlich. Sehr viel wahrscheinlicher ist es, daß zweimal die Eintauchtiefe von je $0,7 \text{ \AA}$ auftritt. Tatsächlich lassen sich alle experimentellen Werte mit einer solchen Eintauchtiefe auch befriedigend deuten, wie die Zusammenstellung in den Tabellen 19 bis 22 zeigt. Bei einer genaueren Durchsicht der Tabellen fällt auf, daß in einzelnen Fällen die Benzolschicht nicht in die Silicatschicht eintaucht. Eine einfache Deutung ist dafür noch nicht zu geben.

Mit der Annahme gleichwertiger Benzolschichten muß man auch einfache stöchiometrische Verhältnisse in den Benzolkomplexen fordern. In den Tabellen ist für die verschiedenen untersuchten Montmorillonite die Zahl der Benzolmoleküle in Abhängigkeit vom Alkylpyridiniumkation zusammen-

Tab. 19 Schichtsolvatkomplexe von Alkylpyridiniumbeidellit mit Benzol

n_C	$d_{L,exp.} [Å]$	n	$d_{L,theo.B} [Å]$	Eintauchtiefe	$\Delta d [Å]$	n_V	n_{EZ}
8	29,4	6	29,2	0	14,7	5,84	0,97
9	29,5	6	29,2	0	13,7	5,44	0,91
10	32,3	7	32,5	0	15,2	6,04	0,86
11	32,3	7	32,5	0	14,8	5,90	0,84
12	34,4	8	35,8	$-2 \times 0,7 = 34,4$	16,2	6,50	0,82
13	37,8	9	39,1	$-2 \times 0,65 = 37,8$	16,3	6,47	0,72
14	37,6	9	39,1	$-2 \times 0,75 = 37,6$	15,6	6,20	0,69
15	37,6	9	39,1	$-2 \times 0,75 = 37,6$	15,8	6,26	0,70
16	40,9	10	42,4	$-2 \times 0,75 = 40,9$	19,4	7,70	0,77
17	41,1	10	42,4	$-2 \times 0,65 = 41,1$	19,6	7,92	0,79
18	42,4	10	42,4	0	20,6	8,18	0,82

n_C = Zahl der C-Atome in der Alkylkette des Kations,

$d_{L,exp.}$ = experimentell beobachtete Schichtabstände

n = Zahl der Benzolschichten im Schichtzwischenraum

Eintauchtiefe der Benzolmoleküle in die Si-O-Zwölfringe der Silicatschichten

n_V = Zahl der Benzolmoleküle, berechnet aus der Schichtabstandsänderung bei der Solvatbildung und der Fläche der Elementarzelle

d = Schichtabstandsänderung bei der Solvatbildung

n_{EZ} = Zahl der Benzolmoleküle pro Schicht und Elementarzelle

Alle Schichtabstände in Å.

Tab. 20 Schichtsolvatkomplexe von Alkylpyridiniummontmorillonit von Cypern mit Benzol

n_C	$d_{L \text{ exp.}} [Å]$	n	$d_{L \text{ theo. B}} [Å]$	Eintauchtiefe	$\Delta d [Å]$	n_V	n_{EZ}
10	30,7	7	32,5	$-2 \times 0,9 = 30,7$	14,7	5,84	0,84
11	32,2	7	32,5	0	15,1	6,00	0,86
12	35,3	8	35,8	$-2 \times 0,2 = 35,4$	17,7	7,03	0,88
13	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,9$	18,0	7,15	0,80
14	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,2$	16,8	6,76	0,75
15	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,2$	15,6	6,19	0,69
16	39,2	9	39,2	0	17,6	6,99	0,78
17	39,2	9	39,2	0	17,1	6,79	0,76
18	39,2	9	39,2	0	17,1	6,79	0,76

Tab. 21 Schichtsolvatkomplexe von Alkylpyridiniummontmorillonit von Geisenheim mit Benzol

n_C	$d_{L \text{ exp.}} [Å]$	n	$d_{L \text{ theo. B}} [Å]$	Eintauchtiefe	$\Delta d [Å]$	n_V	n_{EZ}
12	32,1	7	32,5	0	16,1	6,39	0,91
13	32,1	7	32,5	0	15,1	6,00	0,85
14	35,3	8	35,8	0	17,7	7,03	0,87
15	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,2$	18,1	7,19	0,80
16	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,2$	17,6	6,99	0,78
17	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,2$	15,2	6,04	0,67
18	37,2	9	39,2	$-2 \times 1,0 = 37,2$	15,2	6,00	0,66

Tab. 22 Schichtsolvatkomplexe von Alkylpyridinium-Hektorit mit Benzol

n_C	$d_{L \text{ exp.}} [Å]$	n	$d_{L \text{ theo. B}} [Å]$	Eintauchtiefe	$\Delta d [Å]$	n_V	n_{EZ}
13	32,1	7	32,5	0	16,6	6,60	0,94
14	32,1	7	32,5	0	16,1	6,39	0,91
15	35,3	8	35,8	0	18,3	7,27	0,90
16	35,3	8	35,8	0	17,7	7,03	0,87
17	39,2	9	39,2	0	21,0	8,34	0,92
18	39,2	9	39,2	0	20,0	7,94	0,88

Erklärung der Abkürzungen wie in Tabelle 19.

gestellt. Dabei wurde angenommen, daß die Packungsdichte im Silicat-komplex der Dichte von kristallinem Benzol bei -196°C entspricht, d. h. ein Benzolmolekül beansprucht $116 \text{ \AA}^3$

Es zeigt sich, daß für die gleiche Anzahl von Benzolschichten die errechnete Zahl von Benzolmolekülen pro Elementarzelle nur wenig schwankt. In den Extremfällen ergeben sich zwischen 0,69 und 0,97 Benzolmoleküle pro Schicht und pro Elementarzelle. Dieser Wert lässt sich wieder direkt mit dem kristallisierten Benzol vergleichen. Die Grundfläche der Elementarzelle des Benzols innerhalb der gewellten Schichten beträgt $a \times b = 7,39 \times 9,42 \text{ \AA}^2 = 69,6 \text{ \AA}^2$. Da in der Elementarzelle pro Schicht zwei Benzolmoleküle enthalten sind, benötigt ein Benzolmolekül demnach eine Fläche von $34,8 \text{ \AA}^2$. Die Grundfläche der Elementarzelle von

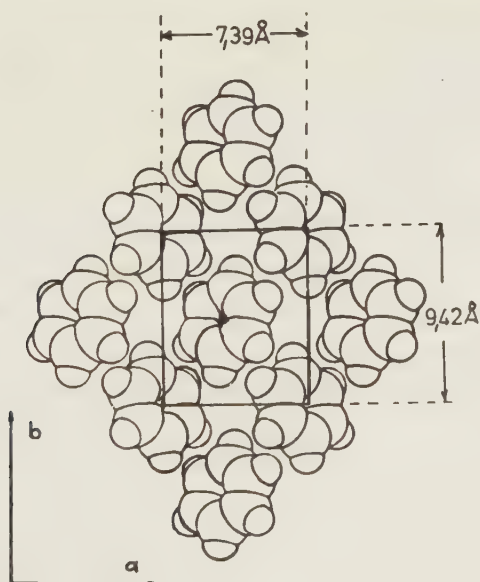


Abb. 40 Räumliche Anordnung der Benzolmoleküle zueinander in kristallisiertem Benzol

Montmorillonit ist im dioktaedrischen Typ ca. $46 \text{ \AA}^2$. Nimmt man an, daß die Alkylpyridiniumionen di-'molekulare' Schichten ausbilden, so muß man bei der Berechnung der Fläche, die im Schichtsilicatkomplex für ein Benzolmolekül pro Schicht und Elementarzelle zur Verfügung steht, den Flächenbedarf der Alkylkette berücksichtigen. Im kristallinen Paraffin beansprucht eine senkrecht stehende Alkylkette 19 bis $20 \text{ \AA}^2$. In den Silicatschichten werden bei dichter Packung sogar 22 bis $24 \text{ \AA}^2$ benötigt. Wenn diese Alkylketten im Mittel unter 35° geneigt sind, dann steigt ihr Flächenbedarf parallel zu den Silicatschichten auf $\frac{22}{\cos 35^\circ} \text{ \AA}^2$ bis $\frac{24}{\cos 35^\circ} \text{ \AA}^2$. Bei gleicher Packungsdichte wie im kristallinen Benzol ist demnach die in der folgenden Tabelle Zahl von Benzolmolekülen pro Schicht und Elementarzelle unterzubringen.

Tab. 23 Zahl der Benzolmoleküle pro Schicht und pro Elementarzelle bei Packungsdichten wie im Kristallinen Benzol und unter Berücksichtigung der Paraffinketten.

Schichtsilicat	Zahl der Benzolmoleküle pro Schicht und pro Elementarzelle	
	experimentell beobachtet	aus den kritischen Daten berechn.
Beidellit	0,69 - 0,97	0,99 - 0,98
Montmorillonit von Cyprien	0,69 - 0,86	1,01 - 1,00
Montmorillonit v. Geisenheim	0,66 - 0,91	1,06 - 1,04
Hektorit	0,88 - 0,94	1,13 - 1,10

Der Gang der gefundenen Zahlen stimmt gut mit den beobachteten überein. Die theoretischen Werte sind meistens etwas größer als die beobachteten. Dies ist zu erwarten, weil nur der Platzbedarf der Alkylketten berücksichtigt wurde. In den beiden Randschichten sind jedoch die größeren Pyridinringe unterzubringen, deren Platzbedarf unberücksichtigt blieb.

Zusammenfassend ergibt sich somit für die Benzolkomplexe ein klares Bild. Die Benzolmoleküle bilden eine quasikristalline Struktur, welche der Struktur des kristallisierten Benzols bei etwa -135°C bis -196°C weitgehend entspricht. Die Alkylpyridiniumionen liegen mit den Pyridinringen an den Silicatschichten die aromatischen Ebenen sind parallel zu denselben orientiert. Die Kationen sind in di-'molekularen' Schichten angeordnet. Ihre Alkylketten sind im Mittel unter 35° zu den Silicatschichten geneigt, sie adaptieren sich durch den Einbau von maximal fünf Kinken in ihrer Struktur optimal an die Benzolstruktur.

Unter dem Einfluß der van-der-Waalsschen Anziehung der riesigen zweidimensionalen Silicatschichten werden die gewellten Benzolschichten etwas stärker aneinandergepresst. Die gegeneinander geneigten Benzolmoleküle können sogar bis zu $0,9 \text{ \AA}$ in die Si-O-Zwölfringe der angrenzenden Silicatschichten eintauchen.

Ersetzt man das Benzol durch ein substituiertes Benzolderivat, so sollte ein derartiges Eintauchen nicht mehr möglich sein, weil auf Grund der Größenverhältnisse entweder der Benzolring oder der Substituent (z. B. Methyl-) über den Schwerpunkt eines solchen Ringes zu liegen kommen, niemals aber beide Einheiten gleichzeitig. Methylsubstituierte Benzolderivate sollten daher, bei ansonsten gleichartigen Anordnungen in den Silicatkomplexen deutlich größere Stufenhöhen als Benzol be-
dingen. Es war daher interessant, solche Methylsubstituierten Benzolkomplexe herzustellen.

2. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridiniumschichtsilicaten mit Methylbenzolen.

2.1 Komplexe mit Toluol und Mesitylen

Zum Vergleich mit den Benzolkomplexen wurden entsprechende Komplexe mit Toluol, o-, m-, p-Xylol und Mesitylen hergestellt. Mit Toluol und Mesitylen sind wieder deutliche Stufen der Schichtabstände ausgeprägt. (Tab. 23, Abb. 41 -43). Gelegentlich treten zwar einzelne Schichtabstände auf, die gegen den Stufencharakter sprechen könnten. Die gleichen Schichtabstände sind aber dann meistens bei Silicath mit etwas anderen Schichtladungen als ausgeprägte Stufen zu beobachten. Beim Montmorillonit von Cypern und beim Montmorillonit von Geisenheim findet man beispielsweise nur einmal einen Schichtabstand von $39,7 \text{ \AA}$ unter Toluol. Beim Beidellit tritt dieser gleiche Schichtabstand aber bei den Tetradecyl- und Pentadecylpyridiniumproben auf. Hier entspricht dieser Wert einer deutlichen Stufe. Man kann daher verallgemeinernd schließen, daß d-Werte von $39,7 \text{ \AA}$ unter Toluol auch bei den Montmorilloniten einer Stufe entsprechen und daß nur der Existenzbereich der Stufe sehr klein ist.

Die Komplexbildung setzt auch mit den Methylbenzolen erst bei solchen Alkylkettenlängen des Kations ein, bei denen im getrockneten Ausgangszustand die Monoschichtstruktur in die Dischichtstruktur übergeht. Dabei genügt es im allgemeinen, wenn dieser Übergang durch eine Nichtintegralität lediglich angedeutet wird.

Die Reaktivität der Proben mit nichtintegralen (001)-Folgen ist für das Verständnis der ungleichmäßigen Ladungsverteilung wichtig. Beruht die Nichtintegralität darauf, daß statistisch in einzelnen Schichtzwischenräumen bereits die Dischicht-, in anderen noch quantitativ die Monoschichtstruktur vorliegt, so sollte erwartungsgemäß die

Tab. 23 Schichtabstände (d in Å) der Schichtsolvate von Alkylpyridiniumbeidellit, -marmorit (von Geisenheim und Cypern) sowie -hektorit mit Toluol und Mesitylen.

n _C	Schichtabstände unter Toluol				Mesitylen			
	Beid.	Cyp.	Geis.	Hekt.	Beid.	Cyp.	Geis.	Hekt.
8	27,9				14,2			
9	30,8				28,8			
10	32,8	28,9	28,2		31,6			
11	32,5	32,2	32,1		31,7			
12	35,4	32,8	33,6		34,4			
13	36,9	35,3	35,3		36,9			
14	39,5	35,0	35,3	31,0	39,3			
15	39,4	35,3	35,3	33,4	39,8			
16	43,7	37,2	37,2	37,2	43,2	41,6	37,2	
17	43,6	39,7	39,7	42,0	44,2	44,0	37,2	-
18	46,0	44,2	46,0		46,0			

Komplexbildung nur in Schichtzwischenräumen mit der Dischichtstruktur auftreten. Der Schichtabstand des Komplexes wäre dann wieder nichtintegral und jegliche detaillierte Diskussion der Komplexstruktur ohne eingehendere Untersuchung der Nichtintegralität sinnlos. Beruht die Nichtintegralität in der Ausgangsverbindung dagegen darauf, daß innerhalb ein und desselben Schichtzwischenraumes Bereiche der Mono- und der Dischichtstruktur der Kationen abwechseln und sich die Schichtsilicate durch Verbiegen an die unterschiedlichen Höhen des Schichtzwischenraumes anpassen, dann könnte die Komplexbildung über den ganzen Komplex hinweg homogen erfolgen.

Die experimentellen Werte sprechen für diese zweite Deutung. Auch bei 'nichtintegralen' Ausgangsverbindungen treten in den Komplexen regel-

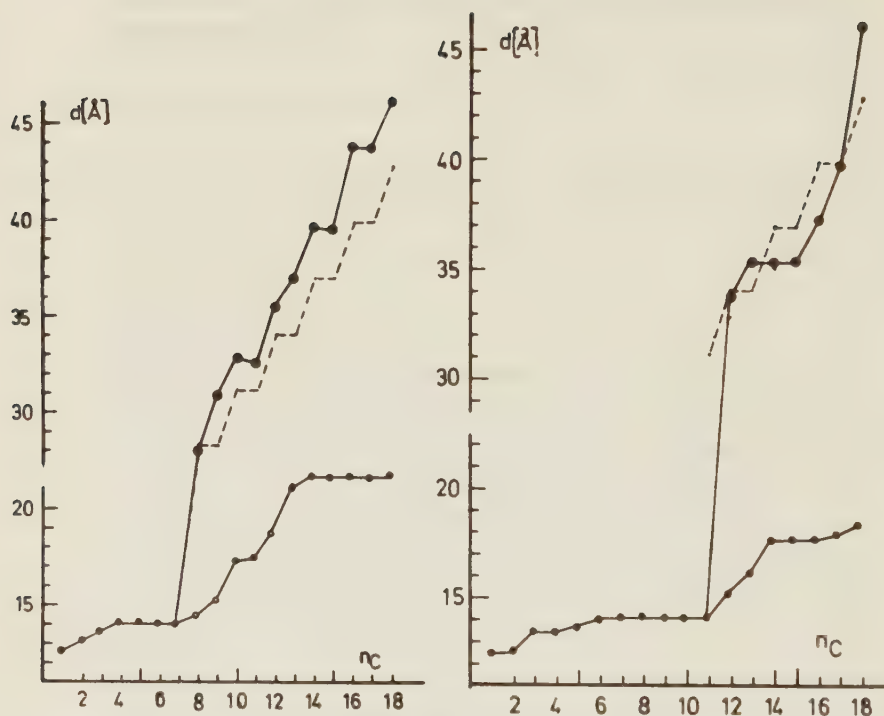


Abb. 41 Vergleich der Schichtabstände von Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten und deren Toluolkomplexe in Abhängigkeit von der C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations.

a) Alkylpyridiniumbeidellit

b) Alkylpyridinium-montmorillonit v. Cypern

———— experimentelle Werte

----- theoretische Schichtabstände bei einer Neigung $\alpha = 35^\circ$
der Alkylkette gegen die Silicatschicht

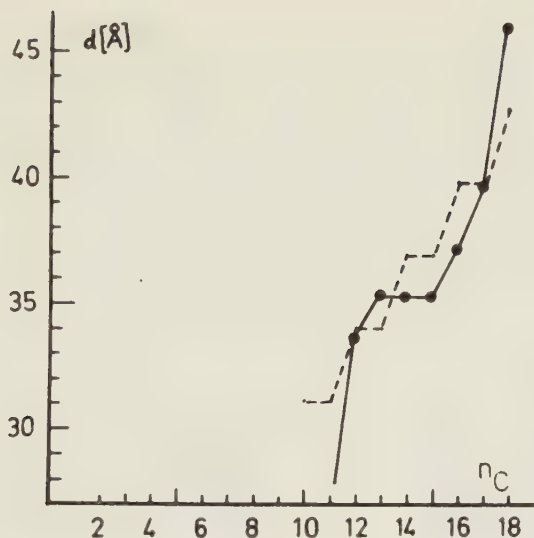


Abb. 42 Schichtabstände der Toluolkomplexe von Alkyl-pyridinium-montmorillonit von Geisenheim in Abhängigkeit von der C-Atomzahl in der Alkylkette der Kationen.

———— experimentelle Werte

----- theoretische Schichtabstände bei einer Neigung $\alpha = 35^\circ$ der Alkylkette gegen die Silicatschicht.

mäßige (001)-Folgen mit vielen Ordnungen auf. Die Absolutbeträge der Abstände entsprechen meistens definierten Solvatstufen. Dies ist z. B. in der Abb. 41 b beim Tridecyl-pyridinium-montmorillonit (M. v. Cypern) deutlich zu erkennen.

Die beobachteten Schichtabstände lassen sich wieder gut durch diskrete Aromatenschichten von $3,7 \text{ \AA}$ Dicke und durch Adaption der Alkylketten über Kinken deuten. In der Abb. 44 a-d ist gezeigt, wie gut diese Adaption möglich ist. Es müssen maximal fünf Kinken pro Doppelschicht ($= 2$ Alkylketten) angenommen werden. Bei allen bisherigen Überle-

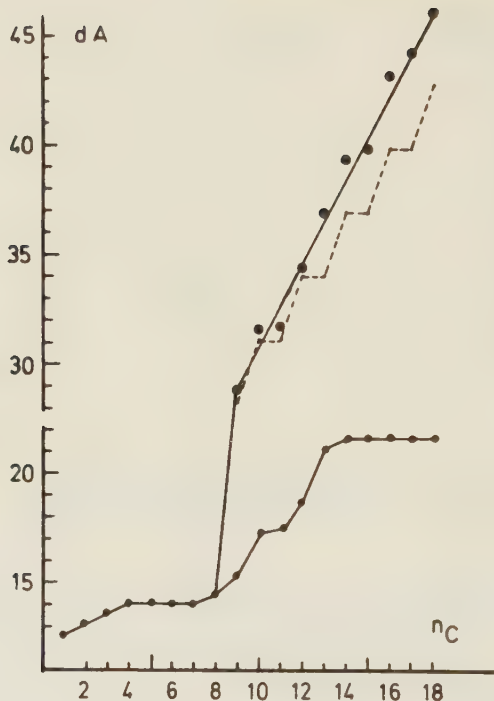


Abb. 43 Vergleich der Schichtabstände von Alkylpyridinium-beidellit und deren Mesitylenkomplexe in Abhängigkeit von der C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations.

— experimentelle Werte

----- theoretische Schichtabstände bei einer Neigung der Alkylkette gegen die Silicatschicht von $\alpha = 35^\circ$

gungen zu den Komplexen der Schichtsilicate mit Aromaten wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Alkylpyridiniumionen ihre Lage zur Silicatschicht nicht verändern und nur die Alkylketten Konformationsänderungen über Kinkenbildung eingehen. Man kann formal aber auch annehmen, daß die Pyridiniumringe bei der Komplexbildung ihre parallele Lage zu den Silicatschichten verlieren. Es war daher nahe-
liegend, nach einem Beweis zu suchen, daß die parallele Lage der Pyridiniumringe zu den Silicatschichten bei der Komplexbildung mit den Aromaten erhalten bleibt.

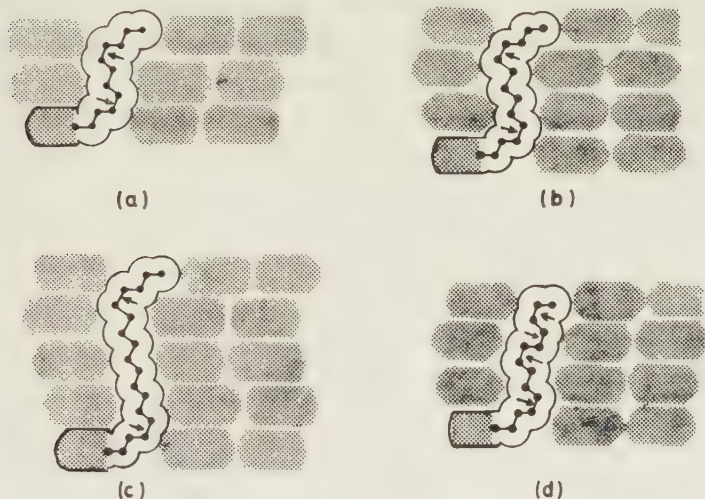


Abb. 44 Anpassung der Alkylkette an die Schichtstruktur von Toluol im Schichtzwischenraum von Alkyl-pyridiniumbeidellit-toluol-Komplexen durch unterschiedliche Kinken.

- a) 3-Schichtstruktur und 2g2-Kinken b) 4-Schichtstruktur und 2g3-Kinken
c) 5-Schichtstruktur und 2g5-Kinken
d) 4-Schichtstruktur und 2g2 + 2g1-Kinken

2.2 Überprüfung der Orientierung der Pyridiniumringe der Kationen zu den Silicatschichten mit Hilfe von IR-Dichroismusmessungen

Zur Aufklärung wurden Orientierungspräparate des Tetradecyl-pyridinium-beidellit-Mesitylen-Komplexes mit polarisiertem IR-Licht untersucht. Dazu wurde ein Texturpräparat zwischen zwei Kaliumchloridplatten, die durch eine 0,1 mm Aluminiumfolie voneinander getrennt waren, mit einem Überschuß von Mesitylen versehen. Für die ebenso präparierte Vergleichsprobe wurde an Stelle des Alkylpyridiniumbeidellits Natriumbeidellit eingesetzt. Mesitylen wurde ausgewählt, da es in dem Bereich, der für IR-Dichroismusmessungen an Pyridiniumionen interessant ist, keine Adsorptionsbanden hat. Die Ergebnisse sind in Abb. 45 dargestellt.

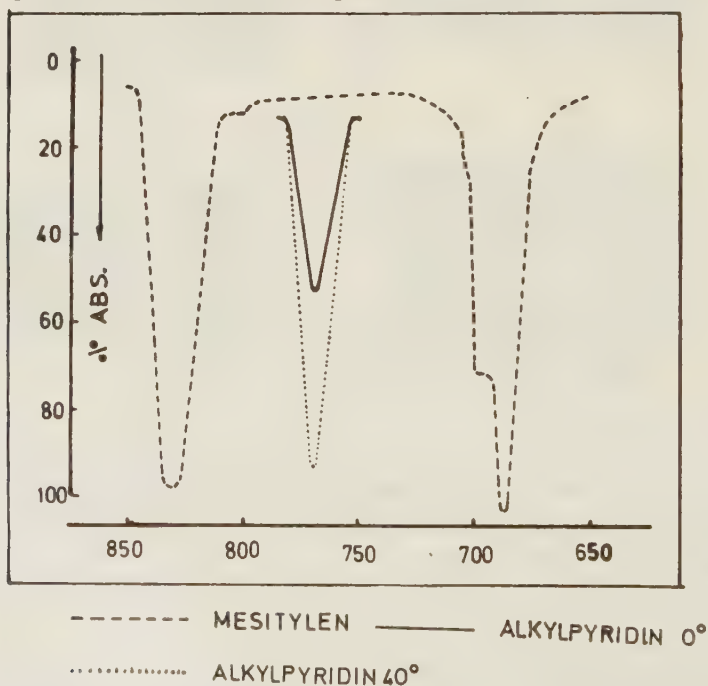


Abb. 45 IR-Dichroismusmessung am Tetradecyl-pyridinium-beidellit Mesitylen-Komplex um 770 cm^{-1}

Die Pyridiniumbande bei 770 cm^{-1} nimmt in ihrer Intensität um ca. 50 % zu, wenn der Einfallswinkel von 0° auf 40° erhöht wird. Daraus ergibt sich, daß die aromatische Ebene des Pyridinringes im Mesitylen-komplex ähnlich wie in der Ausgangsverbindung parallel zur Silicatschicht angeordnet ist. Andere Orientierungsmöglichkeiten für die bisher beschriebenen Solvatkomplexe sind somit ausgeschlossen.

2.3 Stufenweiser Abbau von Schichtsolvatkomplexen des Toluols

In den bisher beschriebenen Versuchen wurden die gebildeten Komplexe bei einem Überschuß des Komplexbildners untersucht. Es konnte daher jeweils die maximal mögliche Zahl von Aromatenmolekülen zwischen die Silicatschichten aufgenommen werden. Wenn die Schichtcharakteristik der Komplexe ausgeprägt ist, und wenn die Adaption der Alkylketten des Kations an diese Aromatenschichten wesentlich ist, sollte es auch gelingen, in ein und demselben Silicatsystem aromatenärmere Komplexe herzustellen. Die Schichtabstände der Komplexe mit unterschiedlichen Aromatengehalten sollten sich jeweils um die Dicke einzelner diskreter Aromatenschichten unterscheiden.

Zur Überprüfung dieser Frage wurde der Toluolkomplex des Hexadecylpyridinium-beidellits unter verminderten Toluolpartialdrücken ins Gleichgewicht gebracht, nach der Gleichgewichtseinstellung in Markröhrchen eingeschmolzen und röntgenographisch untersucht. In der Abb. 46 ist die hierfür verwendete experimentelle Anordnung schematisch dargestellt. Die Proben waren in offene Markröhrchen gefüllt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde die Temperaturdifferenz in den beiden Schenkeln jeweils über längere Zeit konstant gehalten (30 Tage, $\pm 0,2^\circ\text{C}$). Das Verbindungsrohr zwischen den Schenkeln mit der Temperatur T_1 und T_2 wurde auf geringfügig höhere Temperatur geheizt, um Kondensation in diesem Bereich zu verhindern. Die beobachteten Schichtabstände und die Schichtabstandsänderungen sind in Tab. 24 zusammengestellt.

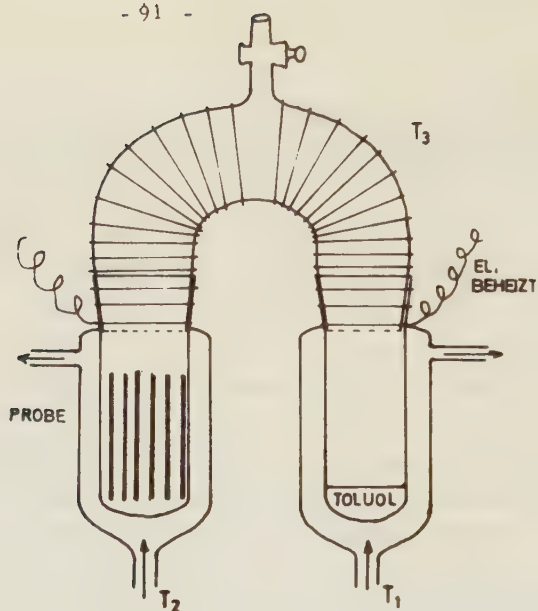


Abb. 46 Schematische Darstellung der Apparatur zur Gleichgewichtseinstellung von Schichtkomplexen bei verschiedenen Partialdrücken.

Tab. 24 Schichtabstände (d_L in Å) und Schichtabstandsänderungen (Δd in Å) bei verschiedenen Partialdrücken.

$T_1 [^{\circ}\text{C}]$	$T_2 [^{\circ}\text{C}]$	$p_0 [\text{Torr}]$	$p [\text{Torr}]$	$\frac{p}{p_0}$	$d_L [\text{Å}]$	$\Delta d [\text{Å}]$
20	20	25	25	1	43,7	4,3
20	22,5	25	27	0,92	39,4	4,0
20	25	25	30	0,8	35,4	3,3
20	27,5	25	33	0,75	32,1	4,3
20	30	25	36	0,69	27,8	

In den Röntgendiagrammen waren im allgemeinen nur zwei (001)-Interferenzen zu erkennen. Damit kann nicht entschieden werden, ob es sich um integrale Folgen und damit um einheitliche Schichtabstände handelt. Man müßte die Meßpunkte sehr viel dichter über die p/p_o -Skala legen. Da die Gleichgewichtseinstellung bei höheren p/p_o -Werten im günstigsten Falle Wochen für jeden Punkt benötigt, ziehen sich solche Untersuchungen über einen längeren Zeitraum hin. Die bisher gefundenen Abstandsunterschiede passen genau auf Toluolschichten von 3,7 Å Dicke. Trotzdem zeigen die Werte, daß die Schichtabstände nicht allein vom Alkylpyridiniumion bestimmt werden, sondern auch von der Aktivität des Aromaten.

2.4 Komplexe mit o-, m-, und p-Xylol

Bei den Komplexen mit den drei Xylole wurden nur bei den niedrig geladenen Montmorilloniten ausgeprägte Stufen gefunden. Bei dem höher geladenen Beidellit fehlten sie (Tab. 25)

Tab. 25 Schichtabstände (in Å) der Komplexe von Alkyl-pyridinium-beidellit, -montmorillonit (von Cypern und Geisenheim) sowie -hektorit mit o-, m- und p-Xylol.

n_C	Schichtabstände unter											
	o-Xylol				m-Xylol				p-Xylol			
	Beid.	Cyp.	Geis.	Hekt.	Beid.	Cyp.	Geis.	Hekt.	Beid.	Cyp.	Geis.	Hekt.
8	14,3				14,3				14,3			
9	30,3				30,4				30,4			
10	30,9	29,4			31,1	29,5			31,7	30,0		
11	33,1	30,7			32,3	30,7	31,9		33,1	30,7	32,7	
12	34,9	32,7			35,1	32,1	32,1		35,6	33,7	32,7	
13	36,9	37,2	33,6		37,3	35,4	32,2		37,5	35,4	32,7	
14	39,4	37,2	33,6		38,9	37,2	33,6		39,4	39,2	35,3	
15	41,2	39,2	35,3		41,2	39,2	35,3		40,4	39,2	35,3	
16	42,7	41,6	39,2		42,7	41,1	35,3		42,6	39,2	39,2	
17	44,8	41,6	43,2	44,0	44,0	41,1		44,0	44,8	39,2	39,2	
18	46,0	44,2	45,8		46,6	44,2			46,0	44,2	42,6	44,0

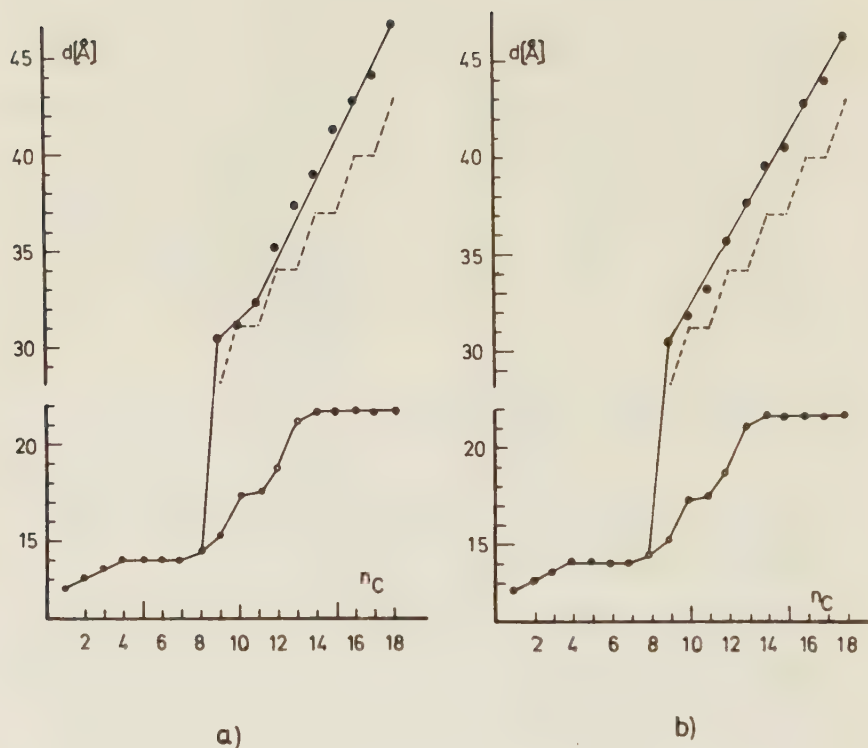


Abb. 47 Vergleich der Schichtabstände von Alkyl-pyridinium-beidelliten und deren Xylolkomplexe in Abhängigkeit von der C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations.

a) m-Xylol

b) p-Xylol

— experimentelle Werte

- - - - - theoretische Schichtabstände bei einer Neigung $\alpha = 35^\circ$ der Alkylkette gegen die Silicatschicht

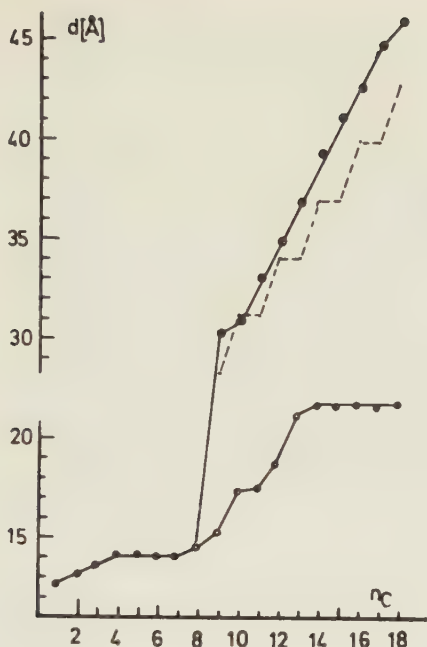


Abb. 48 Vergleich der Schichtabstände von Alkyl-pyridinium-beidelliten und deren o-Xylolkomplexe in Abhängigkeit von der C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations.

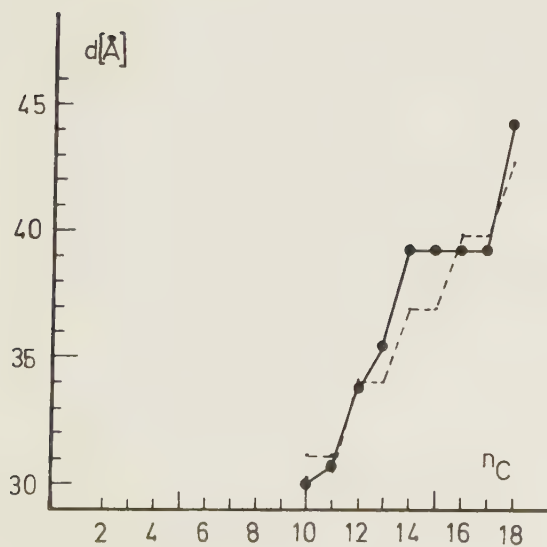
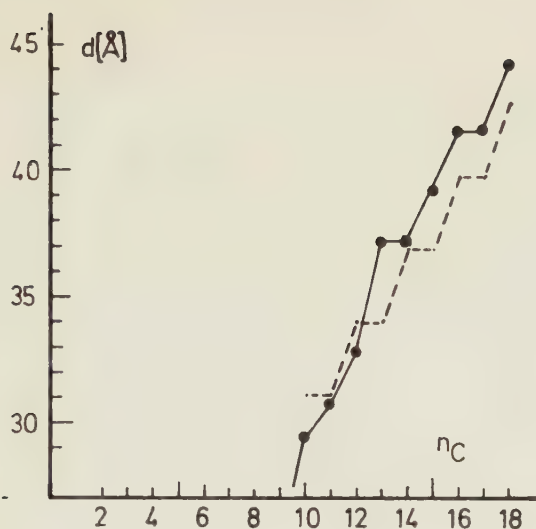


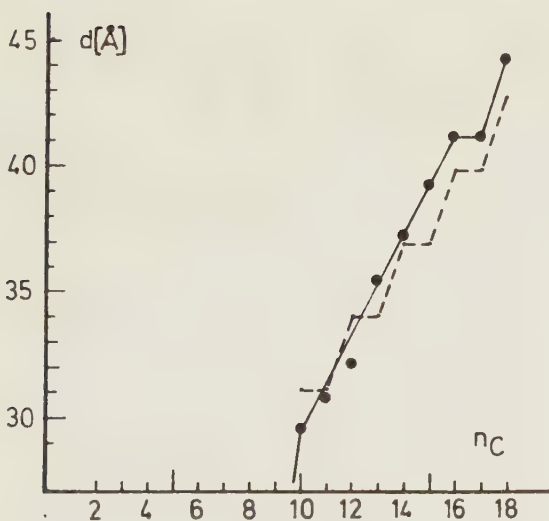
Abb. 49 Schichtabstände der p-Xylolkomplexe von Alkyl-pyridinium-montmorillonit von Cypern in Abhängigkeit von der C-Atomzahl in der Alkylkette der Kationen.

Man könnte deshalb für die Xylol-Beidellit-Komplexe weniger regelmäßige Strukturen annehmen und versuchen, die Ergebnisse auf den größeren Platzbedarf der Xylolmoleküle zurückzuführen. Der freie Platz zwischen den Alkylketten der Kationen könnte nicht mehr für flachliegende Xylolmoleküle ausreichen. Dann müßten sie sich schräg zwischen den Silicatschichten orientieren. Gegen eine solche Deutung sprechen aber die Ergebnisse mit Nitrobenzol und o-Nitrotoluol, deren Komplexe gerade mit den hochgeladenen Silicaten wieder deutliche Stufen liefern. (vergl. Seite 103) Gegen eine weniger regelmäßige Struktur spricht weiterhin der weitgehend lineare Anstieg des Schichtabstandes (Abb. 47 a u. b, 48). Die mittlere Schichtabstandszunahme pro C-Atom in der Alkylkette des Kations liegt im linearen Bereich bei 1,98 bis 2,04 Å. Bei all-trans Konformation der Alkylkette entspräche dies mittleren Neigungswinkeln von 51° bis 54°.

Gleichartig angeordnete Xylolmoleküle könnten nur Abstandsänderungen in Stufen von 3,7 Å erklären. Der weitgehend lineare Anstieg muß daher hier durch die Alkylketten der Kationen bedingt werden. Mit Kinken lässt sich ein annähernd linearer Gang aber nicht erklären. Man müßte dafür z. T. mehr positive und negative Kinkinkremente pro Kette annehmen, als auf Grund der Alkylkettenlänge überhaupt möglich sind. Man kommt dagegen zu annähernd richtigen Werten, wenn man in die Kette nahe am Pyridinring eine einzelne gauche-Bindung zwischen ein ungeradzahliges und ein geradzahliges C-Atom einbaut. Beträgt die mittlere Neigung des trans-Bereiches zwischen Pyridinring und gauche-Bindung 35°, so wird die Neigung des trans-Bereiches zwischen der gauche-Bindung und dem Methylende der Alkylkette 60°. Dieser Wert stimmt mit den experimentellen Werten von 51° bis 54° befriedigend überein.



a)



b)

Abb. 50 Schichtabstände der Solvatkomplexe von Alkylpyridinium - montmorillonite von Cypern mit a) o-Xylol und b) m-Xylol

— experimentelle Werte
 ----- theoretische Schichtabstände für Alkylkettenneigungen von $\alpha = 35^\circ$ gegen die Silicatschicht

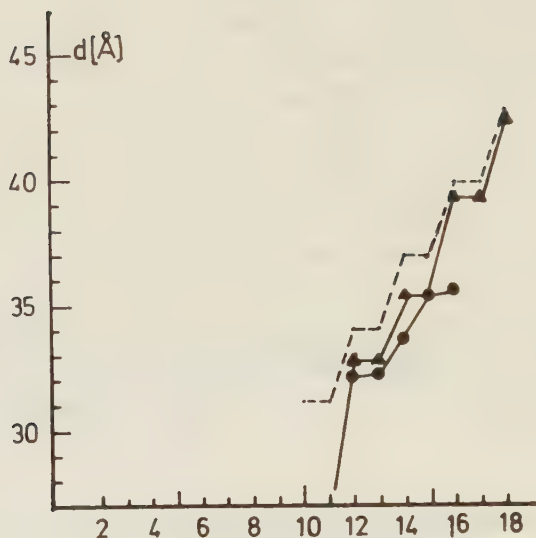


Abb. 51 Schichtabstände der Solvatkomplexe der Alkylpyridinium-montmorillonite von Geisenheim mit $\bullet$ -m-Xylol und Δ -p-Xylol.

Derartige Neigungswinkel könnten allerdings auch dadurch zustande kommen, daß sich die aromatische Ebene der Pyridinringe 9 bis 16° von der Silicatebene abhebt. Dies sollte in IR-Dichroismusmessungen das Extinktionsmaximum zu höheren Einfallswinkeln hin verschieben. Da sich Xylolbanden mit den charakteristischen Pyridiniumbanden überlagern, war eine direkte Nachprüfung hier nicht möglich. Aus elektrostatischen Gründen erscheint eine Abhebung der kationischen Ladung von der Silicatschicht unter Beibehaltung der all-trans Konformation jedoch ungünstig.

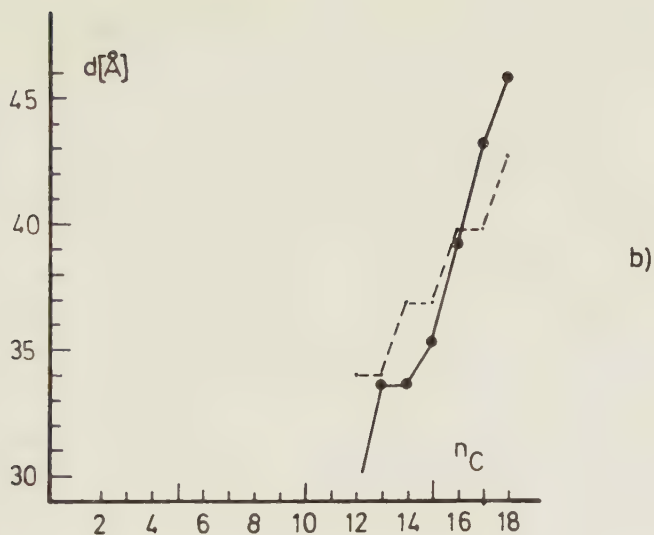


Abb. 52 Schichtabstände der Xyloolkomplexe von Alkylpyridinium-montmorillonit v. Geisenheim

———— experimentelle Werte

----- theoretische Schichtabstände für Alkylkettenneigungen von $\alpha = 35^\circ$ gegen die Silicatschichten

3. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-montmorilloniten mit Pyridin, 2-, 3- und 4-Picolin.

Benzol und Pyridin haben sehr ähnliche Moleküldimensionen, unterscheiden sich aber außerordentlich stark in der Polarität. Es war daher interessant, auch die Pyridiniumkomplexe zu untersuchen. Wenn die höhere Polarität bestimmend ist, sollten sich zumindest zwei Schichten mit ihren aromatischen Ebenen senkrecht zur Silicatschicht einlagern, so daß die basischen N-Atome in unmittelbarem Kontakt mit der Silicatschicht stehen. Weitere Pyridiniummoleküle könnten dann in beliebiger Orientierung aufgenommen werden. Es könnte aber auch sein, daß von vornherein wie beim Benzol nur flachliegende Pyridinschichten eingebaut werden. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 26 zusammengestellt.

Tab. 26 Schichtabstände (d in Å) und Schichtabstandsänderungen bei der Komplexbildung von Alkyl-pyridinium-beidellit, -montmorillonit (von Cypern und Geisenheim) und -hektorit.

Schichtabstände und Schichtabstandsänderungen der Pyridin-Komplexe

n_C	Beidellit		Montmorillonit von Cypern		Montmorillonit v. Geisenheim		Hektorit	
	d	Δd	d	Δd	d	Δd	d	Δd
8			33,6	19,4				
9			35,0	20,8				
10	33,3	16,2	35,0	19,0	35,3	20,6	34,0	19,9
11	33,3	15,8	35,0	17,9	36,0	21,6	39,2	25,1
12	35,3	17,1	38,7	21,1	39,2	23,2	39,2	24,2
13	36,4	14,9	38,7	19,5	39,2	22,2	38,8	23,3
14	36,7	15,0	38,7	18,3	39,2	21,6	39,5	23,5
15	36,8	17,3	39,8	18,2	39,2	20,1	39,5	22,5
16	38,8	19,3	41,0	19,4	39,2	19,6	41,0	23,4
17	40,8	19,8	42,7	20,6	42,7	20,7	42,9	24,7
18	41,6		42,7	20,6	42,7	20,7	42,9	23,7

Läßt man diejenigen Proben außer acht, bei denen die Schichtabstände der Ausgangsverbindung aus nichtintegralen (001)-Serien bestimmt werden mußten, ergeben sich wie beim Benzol Stufen von 3,4 Å Höhe. Die Zahl der Stufen ist allerdings sehr viel geringer und die Absolutbeträge der Schichtabstände sind bei gleicher Alkylkettenlänge des Kations bei kürzeren Alkylketten wesentlich höher. Wollte man für diese hohen Absolutbeträge wie bei den Benzolkomplexen eine Adaption der Alkylketten durch energetisch günstigere gauche-Bindungen oder Kinken annehmen, so müßte man mehr Kinken einbauen, als die C-Atomzahl zulässt. Berücksichtigt man weiterhin, daß die kleinste Schichtaufweitung in den 'integralen Proben' ca. 15 Å beträgt, so erscheint es wahrscheinlicher, daß zunächst zwei senkrecht stehende Pyridiniumschichten eingebaut werden. Für eine experimentelle Entscheidung müssen hier die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung und der isotherme Abbau bei variablen Pyridinpartialdrücken untersucht werden. Allgemein fällt auf, daß ein Komplex mit Schichtabständen zwischen 38,7 und 39,8 Å über einen besonders breiten Bereich hinweg auftritt und besonders günstig zu sein scheint.

Beim Beidellit wurden auch die Komplexe mit 2-, 3- und 4-Picolin hergestellt. Dabei zeigte sich, daß die Stellung der Methylgruppe einen deutlichen Einfluß auf die Komplexstruktur hat. Mit 2-Picolin treten ähnliche Stufen und Stufenhöhen auf, wie mit den unsubstituierten Komplexbildnern. Die Solvatkomplexe von 3- und 4-Picolin unterscheiden sich dagegen deutlich sind aber untereinander relativ ähnlich. Grundsätzlich ist bei den beiden zuletzt genannten Verbindungen weniger zwischen die Schichten aufgenommen worden. Die Ergebnisse sind in Tab.27 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die Pyridinwerte mit aufgenommen worden.

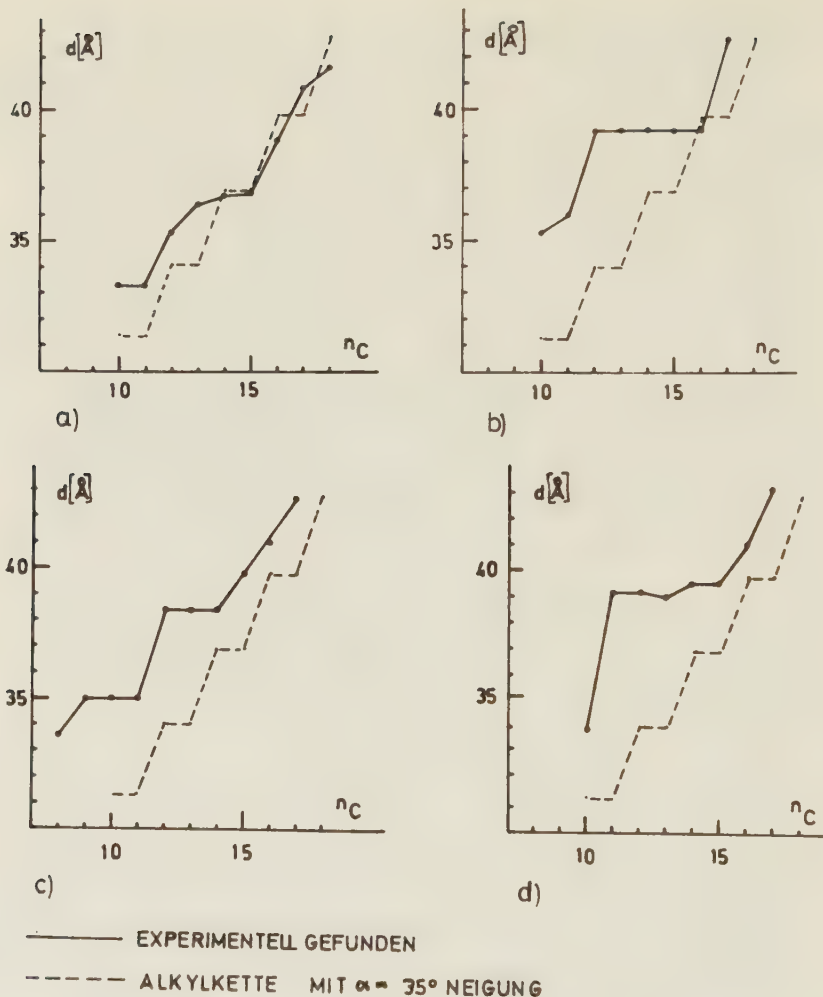


Abb. 53 Schichtabstände der Pyridinkomplexe von Alkyl-pyridinium-schichtsilicaten in Abhängigkeit von der n_C -Atomzahl in der Alkylkette der Kationen

- a) Alkylpyridinium-beidellit
- b) Alkylpyridinium-montmorillonit v. Cypern
- c) Alkylpyridinium-montmorillonit v. Geisenheim
- d) Alkylpyridinium-hektorit

Tab. 27 Schichtabstände (d in Å) und Schichtabstandsänderungen (Δd) bei der Komplexbildung von Alkyl-pyridinium-beidelliten mit 2-, 3- und 4-Picolin. Zum Vergleich sind auch die Schichtabstände der Komplexe mit Pyridin aufgeführt.

n_C	Schichtabstände der Beidellitkomplexe mit							
	2-Picolin		3-Picolin		4-Picolin		Pyridin	
	d	Δd	d	Δd	d	Δd	d	Δd
8	31,0	16,3	14,7		29,1	14,4		
9	31,6	15,9	30,2	14,5	30,0	14,3		
10	32,8	15,7	31,0	13,9	30,8	13,7	33,3	16,2
11	33,8	16,3	31,5	14,0	31,6	14,1	33,3	15,8
12	35,9	17,7	33,5	15,3	33,8	15,6	35,3	17,1
13	36,2	14,7	34,4	12,9	34,3	12,8	36,4	14,9
14	36,5	14,5	34,8	12,8	34,6	12,6	36,7	14,7
15	36,9	15,1	37,2	15,4	34,7a	12,9	36,8	15,0
16	38,5	17,0	37,2	15,7	36,2	14,7	38,8	17,3
17	39,4	17,9	37,5	16,0	37,7	16,2	40,8	19,3
18	39,4	17,6	38,9	17,1	37,8	16,0	41,6	19,8

4. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-montmorilloniten mit Nitrobenzol und Nitrotoluol

Die Packungsdichte spielt bei den Komplexen mit Nitrobenzol und o-Nitrotoluol eine Rolle. Mit dem niedrig geladenen Montmorillonit von Geisenheim und dem Hektorit waren die Röntgeninterferenzen zum größten Teil diffus oder nicht integral und nicht sicher auszuwerten. Nur Beidellit und der Montmorillonit von Cypern lieferten brauchbare Werte. Unter Umständen wirkt sich hier eine Wechselwirkung der stark polaren Nitrogruppe mit den Silicatschichten aus. Das solche Wechselwirkungen mit Silicatoberflächen auftreten können, wird aus Adsorptionsversuchen der verschiedenen Stickoxide wahrscheinlich. In der Tab. 27 sind die experimentellen Ergebnisse für die hochgeladenen Silicate zusammengestellt.

Tab. 28 Schichtabstände (d in $\text{\AA}$) und Schichtabstandsänderungen (Δd) bei der Komplexbildung von Alkyl-pyridiniumbeidellit und -montmorillonit v. Cypern mit Nitrobenzol.

Schichtabstände der Nitrobenzolkomplexe von

n_C	Beidellit		Montmorillonit von Cypern	
	d	Δd	d	Δd
8	28,5	13,8		
9	28,5	12,8		
10	35,3	18,2	29,4	13,4
11	35,3	17,8	29,4	12,3
12	35,3	17,1	35,3	17,7
13	35,3	13,8	35,3	16,1
14	41,6	19,6	41,6	21,2
15	41,6	19,8	41,6	20,0
16	41,6	20,1	44,2	22,6
17	44,2	22,7	48,2	26,1
18	44,2	22,4	48,2	26,1

Die beobachteten Schichtabstände sind in den Abb. 54 a u. b über der C-Atomzahl in der Alkylkette der Kationen aufgezeichnet. Es treten wieder klare Stufen auf. Die Stufenhöhe ist aber wesentlich höher als mit Benzol oder Pyridin und beträgt etwa $6,5 \text{ \AA}$. In der Struktur des kristallisierten Nitrobenzols (23) erkennt man Schichten, deren Dicke bei $3,6 \text{ \AA}$ liegt. In den Silicatkomplexen ist die Stufenhöhe praktisch doppelt so hoch. Man könnte daher annehmen, daß die Nitrobenzolschichten nur paarweise eingelagert werden. Sehr viel wahrscheinlicher ist aber, daß die Nitrobenzolkomplexe mit ihren aromatischen Ebenen senkrecht zur Silicatschicht stehen. Nimmt man an, daß die Diagonale $N-C_1-C_4$ parallel zu den Silicatschichten liegt, so muß die Stufenhöhe $6,6 \text{ \AA}$ sein. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung. Mit einem solchen Modell wäre auch im Einklang, daß der

Absolutbetrag der Schichtaufweitung beim Octyl- und Nonylpyridinium-beidellit zweimal $6,6 \text{ \AA}$ beträgt, beim Decyl- bis Hexadecylpyridinium-beidellit $\approx 6,6 \text{ \AA}$, wenn man die Proben mit 'nichtintegralen' Ausgangsverbindungen ausspart. Dies würde bedeuten, daß im Nitrobenzol ärmsten Komplex zwei solche Schichten übereinanderliegen. Mit langen Alkylketten werden drei Schichten eingebaut, wobei die dritte, nicht an eine Silicatschicht angrenzende Nitrobenzolschicht etwas weniger Höhe beansprucht, weil die Moleküle auf Lücke stehen können. Noch stärker wirkt sich dies dann beim Einbau der vierten Nitrobenzolschicht aus.

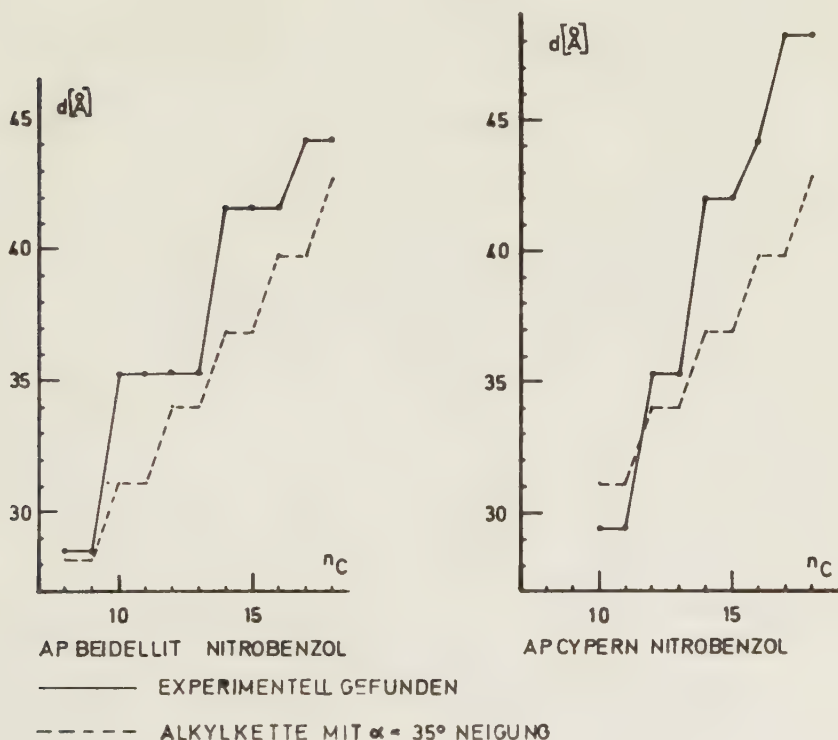


Abb. 54 Schichtabstände der Nitrobenzolkomplexe von

a) Alkyl-pyridinium-beidellit

b) Alkyl-pyridinium-montmorillonit von Cypern

Bei den Versuchen zur Darstellung der Schichtkomplexe mit m- und p-Nitrotoluol ergaben sich experimentelle Schwierigkeiten. Die Komplexbildung war offensichtlich von einer Zersetzungsreaktion überlagert. Die Präparate verfärbten sich bei der Reaktion schwarz. Eine experimentelle Ermittlung des Methylgruppeneinflusses auf die Anordnung im Silicatkomplex war daher nicht möglich. Hier mußte in Zukunft versucht werden, die Bildung der Aromatenkomplexe aus Lösung z. B. in gesättigten Kohlenwasserstoffen herzustellen. Mit o-Nitrotoluol werden Ergebnisse wie mit Nitrobenzol erhalten. Für niedrig geladene Silicate waren die Röntgendiagramme wieder schwierig und nur ungenau auszuwerten, während bei den hochgeladenen Montmorilloniten klare Stufen auftreten. Die Höhe der beiden ersten Nitrotoluol-schichten war im Mittel wieder je 6,4 Å. Die dritte nicht an die Silicat-

Tab. 29 Schichtabstände (d in Å) und Schichtabstandsänderungen (Δd) bei der Komplexbildung von Alkyl-pyridinium-beidellit, -montmorillonit (v. Cypern und Geisenheim) und -hektorit mit Nitrotoluol.

n_C	Schichtabstände der o-Nitrotoluolkomplexe mit							
	Beidellit		Montmorillonit von Cypern		Montmorillonit v. Geisenheim		Hektorit	
	d	Δd	d	Δd	d	Δd	d	Δd
8	28,1	13,4						
9	28,1	12,4						
10	28,1	11,0	28,8	12,8				
11	34,1	16,6	35,3	18,2				
12	34,1	16,2	35,3	17,7	35,3	19,3		
13	34,1	12,9	35,3	16,1	35,3	18,3	35,3	19,8
14	34,1	12,4	35,3	14,9	35,3	17,7	35,3	19,3
15	34,1	12,6	35,3	13,7	36,8	17,7	35,3	18,3
16	38,9	17,4	41,0	19,4	39,2	19,6	42,0	24,4
17	38,9	17,4	41,0	18,9	41,0	19,0	42,0	23,8
18	38,9	17,1	41,0	18,9	41,0	19,0	42,0	22,8

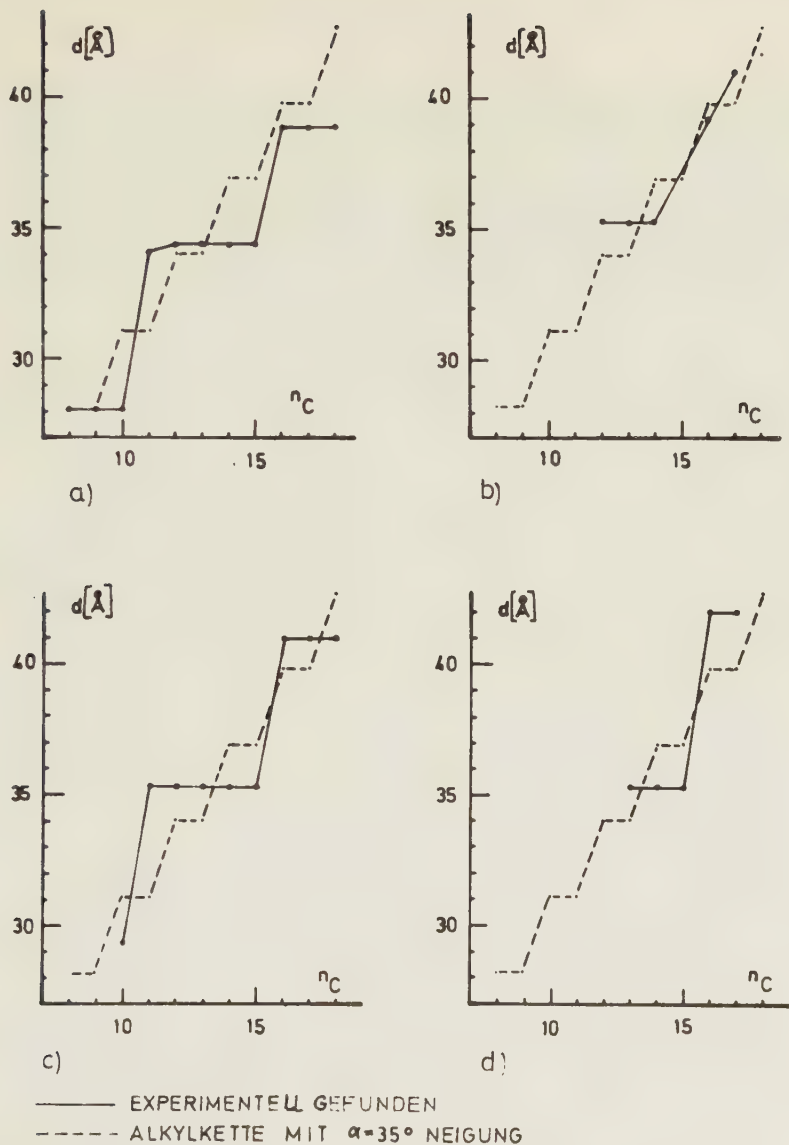


Abb. 55 Schichtabstände der Alkylpyridinium-schichtsilicat

Komplexe mit o-Nitrotoluol

a) Alkylpyridinium-beidellit

b) Alkylpyridinium-montmorillonit v. Geisenheim

c) Alkylpyridinium-montmorillonit v. Cypern

d) Alkylpyridinium-hektorit

schicht angrenzende Nitrotoluolschicht beansprucht wieder nur 4,8 bis 6,4 Å. Es ist etwas verwunderlich, daß sich die o-Methylgruppe nicht stärker auf die Stufenhöhe auswirkt. Dies ist nur möglich, wenn die Nitrotoluolmoleküle relativ locker gepackt sind. Hier wären zum besseren Verständnis detailliertere Untersuchungen über den thermischen und isothermen Abbau erforderlich.

5. Komplexe mit Naphthalin, Anthracen, o-Nitrophenol, Benzonitril und Acetonitril

Außer den bisher näher besprochenen Systemen wurde eine große Anzahl weiterer polarer Verbindungen auf die Komplexbildung geprüft, vor allem Naphthalin, Anthracen, o-Nitrophenol, Benzonitril und Acetonitril. Die durch ihre Schichtabstände charakterisierten Komplexe sind in der Übersichtstabelle zusammengestellt (Tab. 30). Zum besseren Überblick sind in die Tabellen auch die Δd -Werte aufgenommen worden. Sie geben die Differenzen zwischen den Schichtabständen der Solvatkomplexe und den Schichtabständen der im Vacuum getrockneten Alkyl-pyridinium-ausgangsverbindungen an, charakterisieren also die mit der Solvatbildung verknüpfte Schichtaufweitung. Es fällt auf, daß mit Naphthalin die Schichtaufweitung zwischen 9,6 und 10,6 Å liegt. Nur bei 'nichtintegralen' Ausgangsverbindungen werden andere Werte beobachtet. Der konstante Betrag spricht dafür, daß sich das Naphthalin in allen Fällen gleichartig einlagert. Der Mittelwert von $10,35 \pm 0,22$ Å könnte mit drei flach aufeinanderliegenden Naphthalinmolekülen ($= 3 \times 3,4$ Å) gedeutet werden. Wegen des hohen Flächenbedarfs eines Naphthalinmoleküls ($50 - 52$ Å²) ist diese Anordnung aber unwahrscheinlich. Dem Wert von $10,35$ Å entspricht aber auch annähernd der Durchmesser eines Naphthalinmoleküls, das mit den C-Atomen C₂ und C₃ flach auf der Silicatschicht aufliegt und mit der aromatischen Ebene senkrecht dazu steht (ca. 9,1 bis 9,4 Å). Wegen des wesentlich geringeren Flächenbedarfs ist diese Orientierung wahrscheinlicher.

Tab. 30 Schichtabstände der Schichtsolvatkomplexe von Alkylpyridiniumbeidellit mit Naphthalin, Anthracen, o-Nitrophenol, o-Nitrotoluol, Benzonitril und Acetonitril. Gleichzeitig sind die Δd -Werte zwischen den Schichtabständen der Solvatkomplexe und den im Vakuum getrockneten Alkylpyridiniumausgangsverbindungen mit angegeben.

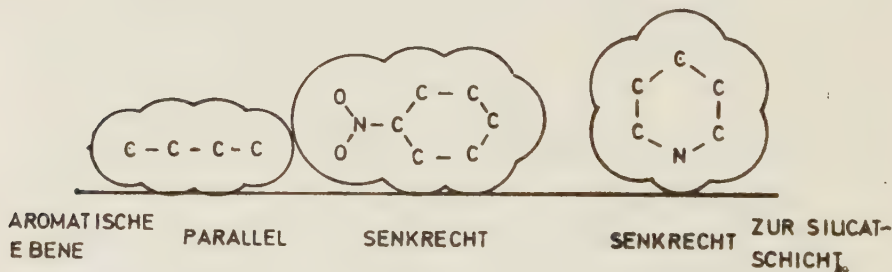
Schichtabstände der Beidellitkomplexe mit

n_C	Naphthalin		Anthracen		o-Nitrophenol	
	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd
8	25,3	10,6			24,5	9,8
9	26,2	10,5	23,3	7,6	25,3	9,6
10	27,2	10,1	23,3	6,2	27,3	10,2
11	28,2	10,7	24,0	6,5	28,3	10,8
12	28,7	10,5	24,6	6,4	28,8	10,6
13	29,2	7,7	25,3	3,8	29,5	8,0
14	29,2	7,2	26,1	4,1	30,6	8,6
15	30,6	8,8	28,6	6,8	31,1	9,3
16	31,1	9,6	27,7	6,2	32,5	9,0
17	31,9	10,4			33,4	11,9
18	32,2	10,4	28,1	6,3	33,4	11,6

Schichtabstände der Beidellitkomplexe mit

n_C	o-Nitrotoluol		Benzonitril		Acetonitril	
	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd
8	27,8	13,1	27,9	13,2	24,6	9,9
9	30,3	14,6	33,7	18,0	28,7	13,0
10	31,0	13,9	33,7	16,6	31,5	14,4
11	32,1	14,6	35,1	17,6	32,1	14,6
12	34,4	16,2	35,3	17,1	32,4	14,2
13	34,4	12,9	36,2	14,7	32,7	11,2
14	34,4	12,4	37,3	15,3	33,3	11,1
15	34,4	12,6	38,9	17,1	32,7	10,9
16	38,9	17,4	40,5	19,0	34,3	12,8
17	38,9	17,4	41,0	19,5	36,0	14,5
18	38,9	17,1	41,0	19,2	36,7	14,9

Die Werte mit Anthracen schwanken sehr stark. Hier ergeben sich allerdings wegen des hohen Schmelzpunktes experimentelle Schwierigkeiten. Alle Schichtaufweitungen von 'integralen' Ausgangsverbindungen liegen zwischen 6,2 und 7,6 Å. Da der Platzbedarf eines flachliegenden Anthracenmoleküls ca. 68 Å² beträgt, also etwa 120 % der Äquivalentfläche des Beidellits, wird hier eine flache Einlagerung sterisch unmöglich. Die Deutung der Schichtabstände in allen Einzelfällen bleibt problematisch. Man wird ergänzende Untersuchungen durchführen müssen, um zu gesicherten Aussagen zu gelangen. Die angeführten Meßergebnisse beweisen nur, daß Komplexe gebildet werden und regelmäßige Strukturen vorliegen. Offensichtlich sind alle ins Spiel kommenden Wechselwirkungsenergien sehr gering. Daher gibt es keine eindeutige Vorzugsorientierung für alle Aromatenmoleküle. Bei den genauer untersuchten Proben scheinen die drei nachfolgend skizzierten Orientierungen aufzutreten.



6. Schichtsolvatkomplexe des Alkylpyridiniumbeidellits mit Alkanolen

In den vorstehenden Kapiteln wurden Schichtsolvatkomplexe mit Aromaten untersucht. Über diese gab es bisher in der Literatur keine systematischen Daten. In der vorliegenden Arbeit konnte zum ersten Mal dargelegt werden, daß sich mit ihnen gut geordnete Strukturen ausbilden. Über n-Alkanol und n-Alkylamin Solvatkomplexe liegt im Gegensatz dazu ein recht umfangreiches Material vor (24). In den bisher untersuchten Systemen waren als Zwischenschichtkationen neben anorganischen Ionen im wesentlichen aber n-Alkylammoniumionen verwendet worden. Dies hatte den Vorteil, daß sich die Kationen und die Solvatmoleküle nur durch die polaren Gruppen unterscheiden, in der Molekülgestalt aber vergleichbar waren. Daher traten relativ einfache Verhältnisse auf. Kompliziertere Verhältnisse sind zu erwarten, wenn z.B. die Kationen eine andere Molekülgestalt als die Solvatmoleküle haben. Daher war es interessant, Alkanol und Alkylaminkomplexe des Alkylpyridiniumbeidellits herzustellen und näher zu studieren.

Dazu wurden die N-n-Alkyl-pyridinium-beidellite mit Alkanolen mit Kettenlängen $n_{Al} = 1$ bis 18 C-Atomen behandelt. Die Schichtsolvatbildung setzt wie mit den Aromaten erst ab der Kettenlänge $n_C = 8$ im Kation ein, also mit beginnendem Aufbau der Dischichtstruktur. Die Ergebnisse der Schichtabstandsmessungen sind in der Tab. 30 zusammengestellt. Sie lassen sich unter zwei Gesichtspunkten lesen. In den vertikalen Spalten ist jeweils für einen bestimmten Alkohol die Alkylkettenlänge im Kation des Silicats variiert. In den horizontalen Reihen wurde das Kation konstant gehalten und die Kettenlänge des Alkohols entsprechend verändert. Die Ergebnisse lassen sich nicht in allen Fällen in einfachen Reihen überblicken. Bei vorgegebenem Alkohol steigt mit zunehmender Alkylkettenlänge im Kation der Schichtabstand in den meisten Fällen stufenweise an. Gelegentlich treten aber Unstetigkeiten auf, die eventuell mit dem Einfrieren von Konformations-

Tab. 30 Schichtabstände der Solvatkomplexe der Alkylpyridinium-beidellite mit Alkanolen der Kettenlänge $n_A = 1$ bis $n_A = 18$

(horizontal: Kettenlänge der Alkanolmoleküle n_A ,
vertikal: Kettenlänge der Alkylpyridiniumionen n_C)

$n_C \backslash n_A$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	27,8	27,6	27,4		29,0	29,4	29,5	30,7	32,1
9	28,5	29,2	27,4	27,2	29,0	29,4	29,5	30,7	32,1
10	28,2	29,4	27,4	27,2	29,2	29,9	30,7	32,1	33,6
11	29,1	29,6		28,1	28,2	29,7	30,7	32,1	33,6
12	29,5	29,9	29,7	29,8	29,6	30,7	32,1	33,7	34,3
13	30,0	30,8			30,7	35,3	34,3	33,7	31,5
14	31,2	31,2	30,8	31,0	30,7	32,7	34,0	34,6	36,0
15	31,2	31,2	31,0	31,0	30,7	31,5	32,1	34,6	36,0
16	32,4	33,5	33,5	33,7	33,9	35,3	34,6	34,6	37,5
17	33,3	34,2	33,5	33,6	34,6	35,3	35,3	34,6	37,5
18	34,8	34,8	35,0	34,6	35,8	36,1	36,5	37,6	38,1

$n_C \backslash n_A$	10	11	12	13	14	15	16	17	18
8	32,1	33,6	37,2	37,1	33,6				32,1
9	32,1	35,3	35,3	37,2	33,6	33,6		35,3	32,1
10	35,3	36,0	37,2		34,6	34,6	37,2	37,6	37,1
11	35,3	37,2	45,2	46,8	34,6		37,2	37,6	37,1
12	36,0	38,3	45,2	48,4	39,3	51,4	37,2		37,1
13		46,2	47,0	48,4	51,9	53,0	37,2	58,8	37,1
14	37,3	46,2	49,0	50,5	51,9	54,5	59,8	58,8	41,7
15	37,3			50,5		54,4	59,8	58,8	41,7
16	39,2	47,0	50,5	52,0		55,2		60,8	62,3
17	39,2	40,8	50,5	52,0	53,5	57,0	59,8	60,8	
18	39,2	40,8	51,9	55,7	54,0	58,0	59,8		62,3

isomeren Formen zusammenhängen. Beispiele dafür sind etwa der Heptanolkomplex des Pentadecylpyridiniumbeidellits, der Nonanol-Komplex des Tridecylpyridiniumbeidellits und die Undecanolkomplexe von Heptadecyl- und Octadecylpyridiniumbeidellit.

Mit kurzkettigen Alkanolen findet man auch ausgeprägte Stufen mit steigender Kettenlänge des Alkanols. Wenn die Alkanolmoleküle sehr viel länger sind als die Alkylketten der Kationen, werden kleinere Abstände beobachtet (z. B. $n_C = 12$, $n_{Al} = 14, 16, 18$, im Vergleich zu $n_{al}=12$) als bei annähernd gleichlangen Ketten. Im Prinzip lassen sich diese Unstetigkeiten und die dadurch entstehenden Maxima ähnlich deuten wie bei den n-Alkylammonium/n-Alkanol-Silicaten. Durch den Pyridinrest wird die einfache Ordnung gestört und die Verhältnisse werden etwas komplizierter.

6.1 Stöchiometrische Verhältnisse in den Alkanolkomplexen der Alkylpyridinium-beidellite

Eine direkte Bestimmung der analytischen Zusammensetzung der Komplexe ist nicht möglich, weil bei den extrem feinteiligen Silicaten bei dem Versuch, die äußerlich anhaftenden Alkanolmoleküle zu entfernen, auch die Zusammensetzung im Schichtzwischenraum geändert wird. Ungefähre Werte können aber aus der Volumenänderung bei der Solvatbildung und den Molekülvolumina der Alkanole extrapoliert werden. Die Abschätzung der analytischen Zusammensetzung dürfte dabei mit einem Fehler von $\pm 10\%$ behaftet sein. In der Tab. 31 sind die Molekülvolumina der Alkanolmoleküle in $\text{\AA}^3$ angegeben.

Tab. 31 Volumina der Alkanolmoleküle (25)

n_C	Volumen $\text{\AA}^3$	n_C	Volumen $\text{\AA}^3$	n_C	Volumen $\text{\AA}^3$	n_C	Volumen $\text{\AA}^3$
3	137	7	246	11	351	15	455
4	170	8	274	12	378	16	481
5	195	9	300	13	404	17	507
6	221	10	326	14	430	18	533

Der Volumenanteil für eine zusätzliche Methylengruppe beträgt im Durchschnitt $26 \text{ \AA}^3$. In den Tabellen 32 bis 35 sind die pro Elementarzelle aufgenommenen Alkanolmoleküle in Abhängigkeit von der C-Atomzahl des Kations zusammengestellt. In der drittletzten (I) und der vorletzten horizontalen Reihe (II) der Tabelle sind die theoretischen Mittelwerte bzw. die experimentellen Mittelwerte und deren mittlere quadratische Abweichung angegeben. Alle experimentellen Werte für einen bestimmten Alkohol sind innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen konstant. Es fällt aber auf, daß sich bei mittlerer C-Atomzahl im Kation immer etwas kleinere Werte ergeben. In der letzten horizontalen Reihe (III) der Tabelle sind daher die Mittelwerte unter Vernachlässigung dieser konstant herausfallenden Meßpunkte mit Kationen $n_C = 13$ bis 15 errechnet.

Tab. 32 Zahl der Alkanolmoleküle pro Elementarzelle in den Alkylpyridinium-beidellit n-Alkanolkomplexen

n_C	n_{Al}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8		8,8	6,2	4,6	3,5	3,4	3,1	2,8	2,7	2,7
9		9,2	6,5	4,3	3,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,5
10		8,0	5,9	3,7	3,2	2,9	2,7	2,6	2,5	2,6
11		8,4	5,8	4,1	3,5	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5
12		8,4	5,6	4,2	2,8	2,7	2,6	2,6	2,6	2,5
13		6,6	4,4	3,4	2,8	2,2	2,9	2,4	2,1	2,2
14		6,8	4,4	3,2	2,8	2,1	2,8	2,3	2,1	2,2
15		7,4	4,5	3,3	3,7	2,1	2,1	2,0	2,2	2,2
16		8,1	5,8	4,4	3,7	3,0	2,9	2,5	2,5	2,5
17		8,7	6,1	4,4	4,0	3,1	2,9	2,6	2,5	2,5
18		9,0	5,9	4,7		3,3	2,9	2,7	2,6	2,5
	n_{Al}	1	2	3	4	5				
I		$8,41 \pm 1,07$	$5,67 \pm 1,01$	$4,22 \pm 0,82$	$3,35 \pm 0,58$	$2,75 \pm 0,50$				
II		$8,12 \pm 0,88$	$5,55 \pm 0,54$	$4,01 \pm 0,49$	$3,30 \pm 0,38$	$2,72 \pm 0,38$				
III		$8,57 \pm 0,43$	$5,97 \pm 0,23$	$4,28 \pm 0,30$	$3,52 \pm 0,28$	$3,01 \pm 0,28$				

n_{Al}	10	11	12	13	14	15	16	17	18
n_C									
8	2,5	2,5	2,8	2,5	2,0	2,0	2,2	1,8	1,5
9	2,3	2,6	2,6	2,5	1,9	1,8	2,2	1,9	1,4
10	2,6	2,5	3,5	2,3	1,9	1,8	1,9	1,8	1,7
11	2,5	2,6	3,4	3,4	1,8	1,8	1,9		1,7
12	2,5	2,7	3,2	3,5	2,3	4,0	1,8	3,4	1,6
13	2,2	3,3	3,3	3,3	3,2	3,2	1,5	3,4	1,4
14	2,2	3,3	3,3	3,3	3,2	3,3	3,7	3,4	1,7
15	2,2	3,3		3,3	3,2	3,4	3,7	3,4	1,7
16	2,5	3,4	3,6	3,5	3,2	3,4	3,7	3,6	3,6
17	2,5	2,6	3,6	3,5	3,5	3,6	3,7	3,6	3,5
18	2,5	2,6	3,6	3,5	3,5	3,7	3,7	3,6	3,6
n_{Al}	6	7	8	9	10				
I	$2,78 \pm 0,27$	$2,51 \pm 0,35$	$2,61 \pm 0,40$	$2,48 \pm 0,32$	$2,66 \pm 0,29$				
II	$2,73 \pm 0,44$	$2,50 \pm 0,21$	$2,44 \pm 0,18$	$2,43 \pm 0,21$	$2,41 \pm 0,18$				
III	$2,81 \pm 0,15$	$2,60 \pm 0,11$	$2,56 \pm 0,07$	$2,53 \pm 0,06$	$2,50 \pm 0,10$				

Betrachtet man die Mittelwerte in Abhängigkeit von der C-Atomzahl des Alkanols (n_{Al}) so ergibt sich folgendes Bild :

Die Zahl der aufgenommenen Alkanolmoleküle ist erwartungsgemäß mit Metanol am größten und liegt bei 8,1 bis 8,6 Molekülen pro Elementarzelle. Sie fällt bei den Äthanolkomplexen auf 5,5 bis 6,0, bei den n-Pentanolkomplexen auf 4,0 bis 4,3, bei den n-Butanolkomplexen auf 3,3 bis 3,5 und bei den Pentanolkomplexen auf 2,7 bis 3,0 ab, bleibt dann aber bei den Octanol-, Nonanol- und Decanolkomplexen annähernd konstant bei 2,4 bis 2,6 Moleküle pro Elementarzelle. Mit den langkettigen Alkanolen scheint es zwei Komplexotypen zu geben :

a) Wenn die Alkanolketten deutlich länger als die Alkylketten des Kations sind, sinkt die Alkanolzahl pro Elementarzelle noch weiter ab und erreicht schließlich beim Octadecanol 1,6 Moleküle pro Elementarzelle.

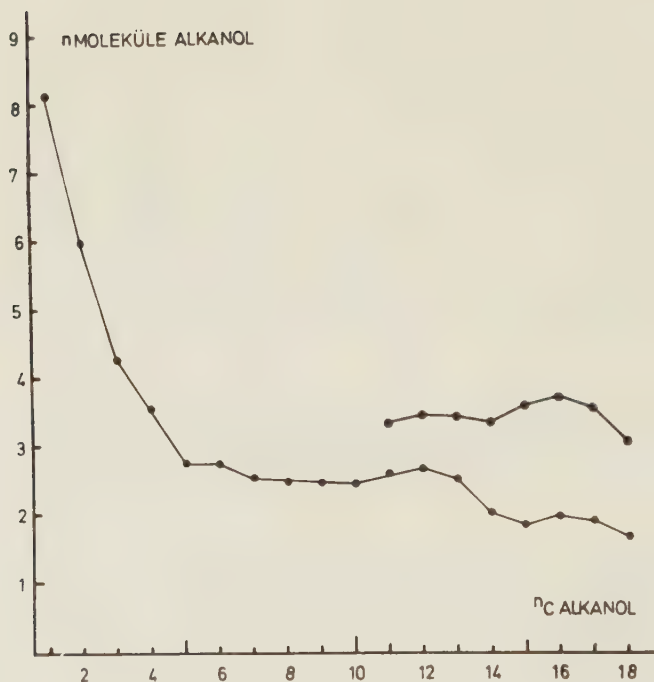


Abb. 56 Experimentelle Mittelwerte der Alkanolmolekülzahl pro Elementarzelle bei verschiedenen Alkylkettenlängen des Alkanols

b) bei vergleichbaren Kettenlängen im Kation und Alkanol bleibt die Zahl der Alkanolmoleküle annähernd konstant bei 3,3 pro Elementarzelle. Es fällt auf, daß diese Molekülzahlen im Verhältnis 1 : 2 zueinander stehen.

Man kann aus den Schichtabständen und der Alkanolzahl Modelle für die Anordnung der Moleküle entwerfen. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit solchen langkettigen geordneten Strukturen muß aber mit Konformationsisomerien gerechnet werden. Diese lassen sich nur aus sorgfältiger Messung der Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes genau ermitteln. Ohne Kenntnis von Kinkenart und Kinkenzahl bleiben geometrische Strukturmodelle recht spekulativ. Auf eine genauere Diskussion wird daher verzichtet.

Ein grundsätzliches Problem ergibt sich aus dem starken Abfall der aufgenommenen Alkoholmenge von Methanol bis Pentanol. Man erwartet zunächst, daß die OH-Gruppen der Alkanolmoleküle unmittelbar auf den Schichtsilicaten aufliegen und die Alkylreste in den Schichtzwischenraum ragen. Dann sollte aber der Platzbedarf auf der Silicatoberfläche unabhängig vom Alkylrest sein. Anscheinend wird aber bei dieser Solvation der Schichten, der Alkylrest des Kations in den Schichtzwischenraum abgedrängt. Dadurch entsteht ein großer Hohlraum, in dem mehr kleine als große Alkanolmoleküle aufgenommen werden können.

Noch größere Schwierigkeiten bei der Diskussion der Strukturen ergeben sich für die Solvatkomplexe mit Glycerin und Äthylenglycol. Sie wurden trotzdem untersucht, weil Äthylenglycol und Glycerinkomplexe mit anorganischen Zwischenschichtkationen eine wichtige Rolle bei der Identification von quellungsfähigen Schichtsilicaten in Gesteinen und Böden spielen (26) und daher für Geologie, Mineralogie und Bodenkunde wichtig sind. Die Ergebnisse der Schichtabstandsmessungen sind in der Tab. 36 zusammengestellt. Es sind wieder Stufen in der Schichtabstandsänderung mit zunehmender Kettenlänge des Kations angedeutet. Die Schwankungen innerhalb der Stufen sind allerdings recht groß. Zum Teil

treten auch sehr nahe beieinanderliegende Stufen auf. Aus den experimentellen Daten lässt sich vorläufig nur mit Sicherheit sagen, daß die gemessenen Schichtabstände reell und nicht statistische Mittelwerte sind, denn alle Schichtabstände sind integral.

Tab. 36 Schichtabstände (d_L in Å) und Schichtabstandsänderungen (Δd) der Alkyl-pyridinium-beidellit Komplexe mit Äthylenglycol und Glycerin.

n_C	Schichtabstände der Komplexe mit Äthylenglycol		Schichtabstände der Komplexe mit Glycerin	
	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd	$d_{L \text{ exp.}}$	Δd
8			27,8	13,1
9	27,1	11,4	30,3	14,6
10	27,6	10,5	31,0	13,9
11	27,6	10,1	32,1	14,6
12	28,3	10,1	34,0	15,8
13	29,4	7,9	34,6	13,1
14	30,7	8,7	34,6	12,6
15	31,0	9,2	34,7	12,9
16	31,5	10,0	35,3	13,8
17	31,3	9,8	35,3	13,8
18	33,7	11,9	37,2	15,4

7. Schichtsolvatkomplexe von Alkyl-pyridinium-beidellit mit Alkylaminen

Die Untersuchung der n-Alkylaminkomplexe ist experimentell aufwendiger als die der Alkanolkomplexe und die Ergebnisse sind weniger genau, weil hier beim Arbeiten mit den Aminen in allen Stadien Kohlendioxid ausgeschlossen werden muß. Abgesehen vom Kohlendioxidausschluß wurde aber ebenso wie bei den Alkanolkomplexen verfahren. Die genauen Schichtabstände der Alkyl-pyridinium / n-Alkylaminkomplexe sind in der Tab. 37 zusammengestellt. Hier ist die Alkylkettenlänge des Amins in der vertikalen Reihe aufgeführt. Zum Vergleich sind in den beiden letzten Spalten theoretische Schichtabstände angegeben für Systeme, in denen

Tab. 37 n-Alkylaminkomplexe von Alkylpyridiniumbeideitit ($n_C = 7$ bis $n_C = 18$), $Amin\ n_{Am} = 3$ bis $n_{Am} = 18$.

Zum Vergleich sind in den beiden letzten Spalten theoretische Schichtabstände für Alkylammoniumsilicate bei einer senkrecht stehenden Mono- bzw. Dimolekularen Schicht angeführt.

n_{Am}	n_C	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Mono- Schicht	Di- Schicht
3	(23,5)	25,2	24,2	27,5	28,2	32,1	33,5			33,1		35,3	37,5		
4	(23,5)	25,3	27,1	27,5	28,3	39,2	30,7	29,4		33,6		36,5	38,4	16,0	22,8
5	24,9	25,2	27,2	29,4	28,3	42,7	33,3	33,9		34,2	34,5	37,3			25,3
6	26,8	27,1	27,1	31,1	31,5	32,1	33,3	32,1		35,3	36,2		40,8	18,6	27,9
7	28,9	28,6	28,3		32,1	28,9	33,9	37,1		35,3	37,5	39,2	40,5		30,5
8	29,7	31,2	31,5	31,6	32,1	32,1	35,3	32,1		32,1	37,5		40,2	21,1	33,0
9	32,5	33,1	33,5	33,3	34,3	35,3	35,1	32,1		33,9			32,7		35,5
10	35,7	35,0	37,2	35,5	36,2	36,5	35,7	35,3		36,9	36,2		35,8	23,6	38,0
11	38,3	37,2	38,5	38,8	39,2	36,5	39,2	39,2		36,5	39,2	39,2	39,2		40,6
12		39,5	40,1	41,3	39,2	43,1	42,5	44,2		48,2	44,7	48,2	42,1	26,2	43,2
13		44,4	44,1	44,1	44,1	44,1	49,0	49,0		48,2	48,5	50,4	50,4		45,7
14		(45,0)	48,2	46,4	46,9	36,5	49,0	49,0		50,3	52,5		57,0	28,7	48,2
15			48,2	50,1	49,0	48,1	49,0	50,4		52,9	53,5	53,0	57,0		50,7
16	keine Reaktion					52,5	51,8	51,8		53,0	56,9	53,0	58,8	31,3	53,4
17						52,8	51,8	53,0		53,0			58,8		55,8
18						55,3	55,8	55,8		55,7	56,9	57,0		33,8	58,4

Tab. 38 Zahl der Alkylaminmoleküle pro Elementarzelle die bei der Komplexbildung aufgenommen werden.

n_{C}	n_{Am}							
7	3,12	2,51	3,05	2,77	2,75	2,61	2,66	2,92
8	2,98	2,46	2,50	2,60	2,64	2,79	2,74	2,89
9	2,88	3,11	2,78	2,39	3,37	2,66	2,68	3,02
10	3,52	2,84	2,93	2,94		2,44	2,51	2,62
11	3,93	2,95	2,57	2,94	2,75	2,47	2,63	2,68
12	4,71	5,74	5,84	2,92	2,02	2,47	2,63	2,68
13	4,10	2,51	2,88	2,43	2,37	2,32	2,10	2,02
14		2,02	2,83	2,24	2,94	1,71	1,56	1,89
15	3,83	3,22	2,95	2,83	2,54	1,74	1,89	2,09
16			3,05	3,15		2,71		2,13
17	4,68	3,99	3,76		3,34			
18	5,43	4,54				3,05	1,68	1,99
Mittelwert	3,88 $\pm 0,81$	3,26 $\pm 0,96$	2,93 $\pm 0,32$	2,72 $\pm 0,27$	2,63 $\pm 0,33$	2,44 $\pm 0,38$	2,31 $\pm 0,43$	2,44 $\pm 0,34$

n_{C}	n_{Am}							
	11	12	13	14	15	16	17	18
7	3,17	2,98						
8	3,28	3,55	3,41	3,41	3,40			
9	3,03	2,96	3,26	3,51	3,22			
10	2,90	2,93	3,10	3,16	3,40			
11	2,76	2,66	3,05	3,16	3,20			
12	2,76	2,66	2,98	1,97	3,05	3,34	3,11	3,22
13	2,34	2,59	3,27	2,78	2,80	2,92	2,78	2,99
14	2,27	2,73	3,44	2,91	2,90	2,88	2,84	2,94
15	1,94	3,24	3,03	3,09	3,17	3,01	2,85	2,94
16	2,34	2,86	3,11	3,40	3,27	3,09		3,08
17	2,34	3,20	3,32	3,12		3,04	2,97	3,09
18	2,30	2,48	3,47	3,37	3,78	3,45	3,39	3,22
	2,82 $\pm 0,46$	2,96 $\pm 0,31$	3,22 $\pm 0,15$	3,19 $\pm 0,19$	3,21 $\pm 0,22$	3,14 $\pm 0,22$	3,00 $\pm 0,20$	3,09 $\pm 0,10$

Alkylaminmoleküle mit ihrer Längsachse senkrecht stehen und regelmäßige Monoschichten und Dischichten bilden. (3) Ein Vergleich mit diesen berechneten Werten zeigt, daß die beobachteten Schichtabstände nur dann die für die bimolekularen Ammoniumsilicate übersteigen, wenn die Alkylketten der Kationen wesentlich länger sind als die des Amins. Im Allgemeinen kann man auch hier wieder Stufen erkennen, vor allem bei den Proben mit langkettigen Pyridiniumionen.

Die stöchiometrischen Verhältnisse wurden wieder über eine Volumenbetrachtung abgeschätzt. Die Zahl der Aminmoleküle liegt bei mittlerer C-Atomzahl ($n_{Am} = 6 - 10$) ähnlich wie in den Alkanolkomplexen zwischen 2,3 und 2,7 Molekülen pro Elementarzelle. Mit kürzeren und längeren Aminmolekülen steigen die Werte an. Die Fehlergrenze ist größer als in den Alkanolkomplexen.

D. Adsorption von Polyvinylalkohol an Festkörpergrenzflächen

Die Vielzahl der bisher untersuchten Solvatkomplexe hat gezeigt, daß sich geordnete Strukturen ausbilden und daß in vielen Fällen gut begründete Vorschläge für diese Strukturen herzuleiten sind. Es lag daher nahe, die eingehenden Untersuchungen zur Komplexbildung mit relativ kleinen organischen Molekülen durch Untersuchungen mit Polymeren zu erweitern. Als Modelle dafür wurden Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad gewählt. Derartige Untersuchungen sind auch deshalb interessant, weil in den letzten Jahren das Verhalten von Polymeren an Grenzflächen allgemein zunehmendes Interesse gewonnen hat, da z. B. kleine Konzentrationen von Polymeren eine Dispersion destabilisieren, große Konzentrationen dagegen dieselbe Dispersion stabilisieren können. Primäre Schritte dieser Wechselwirkungen sind in allen Fällen Adsorptionsvorgänge. Die Komplexbildung der Schichtsilicate ist ihrerseits ebenfalls ein Adsorptionsvorgang. Da in diesen Schichtsilicaten immer sich regelmäßig wiederholende Oberflächen vorliegen, sind aber genauere Aussagen möglich, als bei Adsorptionsvorgängen an äußeren Oberflächen. Der Einsatz von Montmorillonit könnte hier Aussagen liefern, die aus anderen Adsorptionsversuchen nur spekulativ abgeleitet werden können. Um die wichtigsten Gesichtspunkte herauszuarbeiten, ist im folgenden die Adsorption von Polymeren allgemein abgehandelt.

I. Adsorptions- und Flockungsmechanismus durch Polymere

1. Adsorption

In den meisten Fällen entspricht die Adsorption von Polymeren dem 'High Affinity' Adsorptionstyp, d. h. schon bei niederen Gleichgewichtskonzentrationen ist das Polymere praktisch vollständig adsorbiert.

Auch wenn der Gewinn an freier Energie an einer einzelnen Adsorptionsstelle sehr gering ist, kann der Energiegewinn pro adsorbiertem Polymermolekül, wegen der großen Zahl sich wiederholender funktioneller Einheiten sehr groß werden.

Im allgemeinen wird bei der Adsorption von Polymeren auch mehr adsorbiert, als einer monomolekularen Bedeckung entspricht, obwohl bei den Adsorptionsisothermen keine ausgesprochenen Stufen auftreten und damit die Ausbildung einer diskreten Monoschicht nicht von vornherein bewiesen werden kann.

Als erste haben Jenkel und Rumbach (1951) (27) versucht, die erhöhte Adsorption dadurch zu erklären, daß Polymermoleküle nicht in Form flacher Molekülmonoschichten, sondern in Form mehr oder minder ausladender Schleifen auf der Oberfläche adsorbiert werden.



Abb. 57 Mögliche Anordnung eines Polymermoleküls auf Festkörperoberflächen

Dabei wird davon ausgegangen, daß die Polymermoleküle in der Lösung vor der Adsorption statistische Knäuel bilden, die bei der Adsorption nicht entknäult werden. Diese durch direkte Messung zwar nichtbeweisbare, aber sehr plausible Meinung hat verbreitet in die wissenschaftliche Literatur Eingang gefunden und wird in der Weise

akzeptiert, daß Homopolymermoleküle in Form von 'Trains' und 'Loops' auf Oberflächen vorliegen. Unter 'Trains' versteht man eine Sequenz von Segmenten, die alle auf der Oberfläche verankert sind, unter 'Loops' eine Sequenz von Segmenten von denen keines auf der Oberfläche verankert ist, sondern nur von 'Trains' dort festgehalten wird. Daraus leitet man ab, daß die Polymerschicht auf der Oberfläche ziemlich dick anwachsen kann. Dabei soll ein relativ großer Teil der Polymermoleküle in direktem Kontakt mit dem Lösungsmittel bleiben. Es wurde immer wieder versucht, dieses Bild wenigstens durch indirekte Messungen zu beweisen. Dazu wurde unter anderem versucht, die Änderung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit oder der Viskosität durch die Adsorption zu deuten oder die Dicke der Adsorptionsschicht zu ermitteln. (28) Aus den bisherigen Untersuchungen wird im allgemeinen ein Verhältnis $\text{Trains} : \text{Loops} = 0,2 \text{ bis } 0,5$ angenommen. (29)

An den Molekülenden können keine geschlossenen Loops mehr entstehen. Diese Tails genannten Molekülenden sollten daher eine größere Beweglichkeit haben. Bei hohem Molekulargewicht sollte ihr Anteil allerdings weniger ins Gewicht fallen.

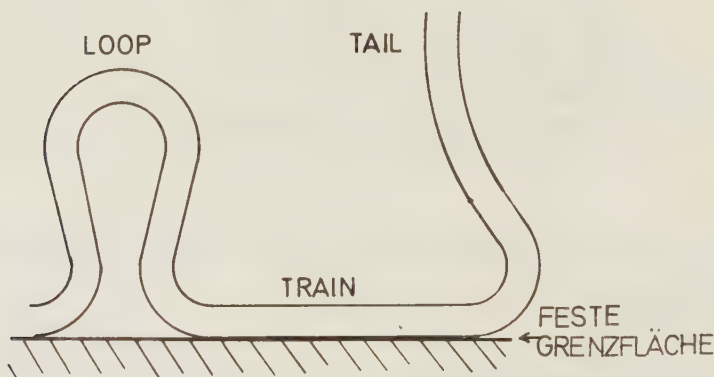


Abb. 58 Schematische Darstellung von Loop, Train und Tail

Thermodynamisch sollte die Adsorption von Polymermolekülen wie die von Monomeren reversibel sein. Wegen der großen Zahl adsorbierter Segmente ist es aber statistisch unwahrscheinlich, daß tatsächlich Desorption stattfindet. Dies wird auch in der Praxis bestätigt. Die Wanderung kurzer Trains auf der Oberfläche und eine damit verbundene Fluktuation in der Größe der einzelnen Loops sollte aber möglich sein. Sie konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Das gleiche gilt für Änderungen in der Länge der Tails. Man könnte sich vorstellen, daß im Idealfall die Zahl der Trains im zeitlichen Mittel konstant bleibt, die Länge der Tails aber auf Kosten der Loops wächst. Frisch, Silberberg und Hoeve haben versucht, die Polymeradsorption (30) theoretisch zu behandeln. Die groben Effekte werden durch sie gut beschrieben. Ein exakter quantitativer Vergleich mit den Experimenten ist wegen der Vielfalt der Parameter in diesen Theorien jedoch schwierig.

2. Flockung

Die Flockung von Dispersionen durch entgegengesetzt geladene Polymere kann durch Ladungsneutralisation erklärt werden. Das Polymere wird an der Grenzfläche adsorbiert, setzt dabei das Sternpotential der Partikel herab, sodaß die elektrostatische Abstoßung erniedrigt wird und aufgrund der van-der-Waalschen Anziehung Flockung einsetzt.

Gregory (31) hat gezeigt, daß bei optimaler Flockung die elektrophoretische Beweglichkeit der Teilchen Null wird, wenn die Partikel und das Flockungsmittel entgegengesetzt geladen sind. Bei höherer Polymerzugabe kann dann Ladungsumkehr und damit einhergehend Restabilisierung eintreten.

Auch einige nichtgeladene Polymere sind ausgezeichnete Flockungsmittel, sogar dann, wenn die suspendierten Teilchen eine beachtliche Oberflächenladung besitzen. In diesen Fällen muß ein anderer Mechanismus einsetzen. Rührwein und Ward führten (32) dafür das Verbrückungsmodell ein: Lange Loops auf der Oberfläche eines Teilchens können die Oberfläche des nächsten erreichen und werden darauf adsorbiert. Dadurch kann ein ausgedehntes Netzwerk miteinander verbrückter Teilchen gebildet werden. Mit diesem Modell lassen sich viele experimentelle Beobachtungen deuten, so daß es heute mehr und mehr zur Erklärung herangezogen

wird. Die Loops müssen daher allerdings länger als

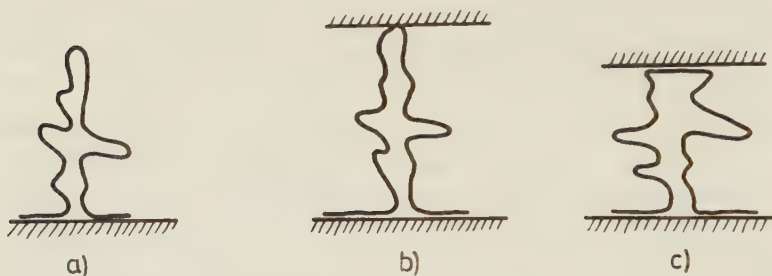


Abb. 59 Schematische Darstellung der Flockung nach dem Verbrückungsmodell mit Loops

- a) Feste Grenzfläche mit weit ausladendem Loop
- b) beginnende Vernetzung zweier Teilchen durch weit ausladenden Loop
- c) starke Vernetzung zweier Teilchen durch weit ausladenden Loop

die Dicke einer Doppelschicht sein, wenn Flockung eintreten soll. Daraus wird klar, daß Flexibilität, Konfiguration und Länge einer Kette wichtig sind. Michaels (33) fand z. B. daß Polyacrylamid dann besonders wirksam ist, wenn eine bestimmte Ladungsverteilung auf dem Polymeren vorhanden ist, um das Molekül zu strecken. Ähnlich wie Loops sollten natürlich auch Tails eine Querverbindung ermöglichen.

3. Problemstellung für eigene Untersuchungen

In den theoretischen Behandlungen, wie sie z. B. von Silberberg sehr erfolgreich durchgeführt wurden, bleiben im allgemeinen die strukturellen Beziehungen zwischen Makromolekül und Festkörpergrenzfläche unberücksichtigt. Es ist bisher auch noch in keinem Fall gelungen, die Dicke der Adsorptionsschicht eines Polymeren direkt zu messen. Eine solche Messung könnte aber mit Hilfe von Montmorillonit-komplexen möglich werden. Man könnte von sogenannten kolloiden Lösungen des Schichtsilicats ausgehen, an dieses z. B. Polyvinylalkohol

adsorbieren und das System entweder direkt oder durch Elektrolyt-zusatz flocken. Im geflockten Zustand sollten sich die einzelnen Schichtsilicate parallel zueinander ordnen, so daß aus Schichtabstandsmessungen unmittelbar Aussagen über die Dicke der beiden angrenzenden Adsorptionsschichten möglich sein sollten.

Um für die Untersuchungen eine breite Basis zu haben, wurden neben den Schichtsilicaten mit innerer Oberfläche auch inerte Verbindungen eingesetzt, die ein starres Kristallgitter und damit nur äußere Oberflächen haben. Die Besonderheiten, die mit Rissen und Spalten zusammenhängen könnten, werden dabei allerdings nicht deutlich.

II. Adsorption von Polyvinylalkohol an starren oxidischen Oberflächen

1. Adsorption von Polyvinylalkohol an Aluminiumoxid

Es wurden drei verschiedene Aluminiumoxide untersucht, die sich in der spezifischen Oberfläche unterscheiden :

I. α - Al_2O_3 mit der spez. Oberfläche $4\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$, II. α - Al_2O_3 mit der spez. Oberfläche $11\text{-}12\text{ m}^2/\text{g}$ und III. α - Al_2O_3 mit der spez. Oberfläche $15\text{ m}^2/\text{g}$. Die Adsorption von PVA erfolgte aus wässriger Lösung. Es wurden 5 g Aluminiumoxid jeweils in 200 ml Wasser dispergiert, dazu in einem Guß zwischen 5 und 140 mg PVA in 50 ml Wasser gegeben und 30 min. im verschlossenen Adsorptionsgefäß gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Aluminiumoxid abzentrifugiert, (30 min. 3000 U/min.). Um die in der überstehenden Lösung noch vorhandenen Schwebeteilchen, die bei der photometrischen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration stören würden, zu entfernen, wurde die Lösung durch ein Mikroporfilter mit der Porengröße $0,45\text{ }\mu\text{m}$ filtriert. Die PVA-Konzentration in der Gleichgewichtslösung wurde spektralphotometrisch bestimmt (10). Die Differenz des eingesetzten und in der Gleichgewichtslösung bestimmten PVA-Gehalts entsprechen der auf dem Aluminiumoxid adsorbierten PVA-Menge. Die Ergebnisse sind in der Tab. 39 zusammengestellt.

Tab. 39 Adsorption von PVA an α -Aluminiumoxid.

a) PVA 300, Hydrolysegrad 97,5 - 99,5 %									
I a)					II a)				
Aluminiumoxid 4-5 m ²					Aluminiumoxid 11-12 m ²				
ppm PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	mg PVA
Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g
konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃
20	16	20	13	20	13	20	12	20	12
50	40	0,50	62	47	0,75	70	53	70	53
100	89	0,55	186	161	1,25	90	72	90	72
150	135	0,75	248	220	1,40	180	154	180	154
200	182	0,90	360	331	1,45	360	326	360	326
250	231	0,95	440	410	1,50	400	362	400	362
360	342	0,90	520	488	1,60	440	397	440	397
			560	531	1,45	520	478	520	478
Sättigungswert 0,18 mg/m ²					Sättigungswert 0,14 mg/m ²				
= 2,47 · 10 ¹⁸ Monomerein/h·m ²					= 1,92 · 10 ¹⁸ Monomerein/h·m ²				

b) PVA 2000, Hydrolysegrad 97,5-99,5 %									
I b)					II b)				
Aluminiumoxid 4-5 m ²					Aluminiumoxid 11-12 m ²				
ppm PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	mg PVA
Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g	Ausgangs	im Gleich-pro g
konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃	konzentrat.	gewicht α -Al ₂ O ₃
20	6	0,70	20	5	0,75	20	4	20	4
50	33	0,85	40	19	1,20	50	23	50	23
100	79	1,05	62	34	1,40	80	48	80	48
150	125	1,25	124	84	2,00	90	56	90	56
200	170	1,50	186	137	2,45	180	127	180	127
250	221	1,45	248	194	2,80	270	210	270	210
360	332	1,40	360	298	3,10	400	329	400	329
			400	340	3,00	440	372	440	372
			440	378	3,10	520	452	520	452
Sättigungswert 0,31 mg/m ²					Sättigungswert 0,24 mg/m ²				
= 4,25 · 10 ¹⁸ Monomerein/h·m ²					= 3,70 · 10 ¹⁸ Monomerein/h·m ²				
					Sättigungswert 0,24 mg/m ²				
					= 3,30 · 10 ¹⁸ Monomerein/h·m ²				

Die Adsorptionsisothermen (Abb. 60, 61) erreichen bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen Sättigungswerte, deren Absolutbeträge umso größer sind, je größer die spez. Oberfläche des verwendeten Aluminiumoxids und je höher bei gleicher Oberflächengröße das Molekulargewicht des verwendeten PVA ist. Bezieht man die Sättigungswerte auf gleiche Oberflächen, so ergeben sich nur geringe Schwankungen. Bei dem Polymerisationsgrad 300 liegen alle Werte zwischen 0,14 und 0,18 mg pro m² oder 1,9 bis 2,5 · 10¹⁸ Monomereinheiten pro m². Bei einem Molekulargewicht von 2000 sind die Werte um 50 bis 60 % höher, sie liegen zwischen 3,3 bis 4,3 · 10¹⁸ Monomereinheiten pro m². Bemerkenswert ist, daß bei allen Proben die Adsorption bei sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen sehr groß ist.

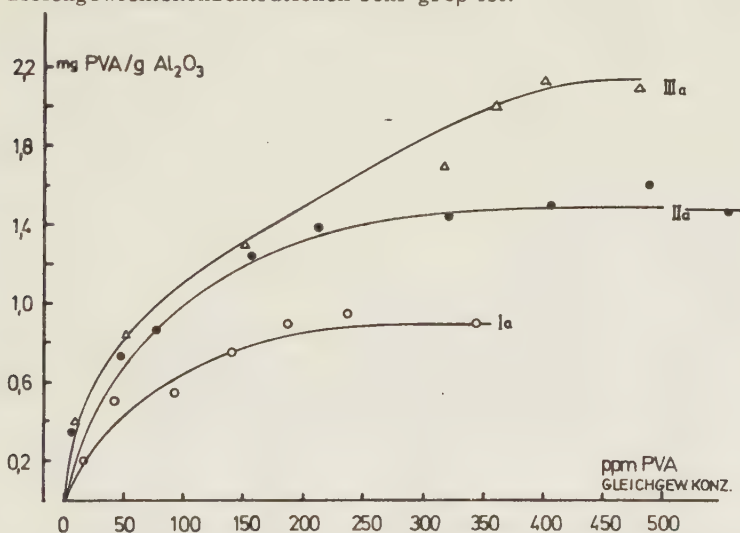


Abb. 60 Adsorption von PVA an Aluminiumoxid (Polymerisationsgrad 300)

Kurve Ia : α-Aluminiumoxid mit der spez. Oberfläche 4-5 m²/g

Kurve IIa : α-Aluminiumoxid mit der spez. Oberfläche 11-12 m²/g

Kurve IIIa : α-Aluminiumoxid mit der spez. Oberfläche 15 m²/g

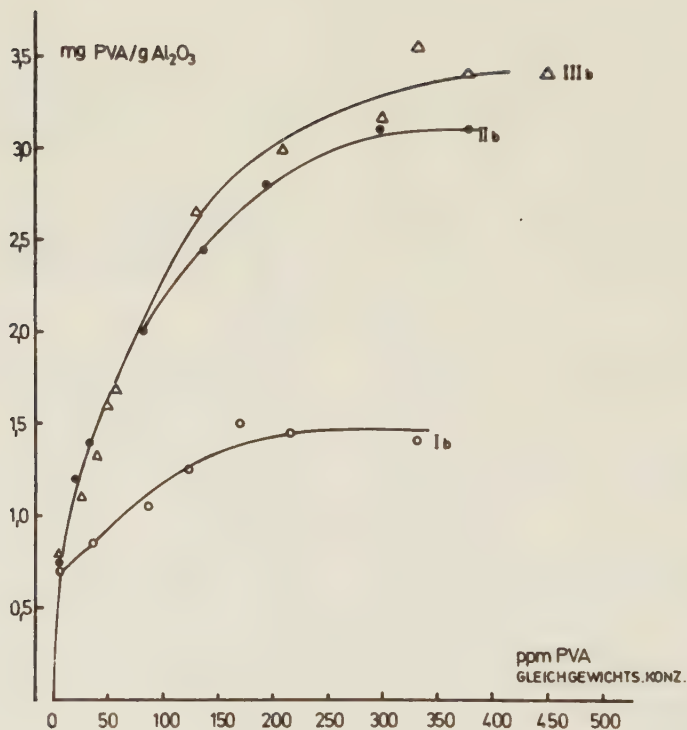


Abb. 61 Adsorption von PVA (Polymerisationsgrad 2000) an Aluminiumoxid

Kurve I b : α -Aluminiumoxid mit der spez. Oberfläche 4-5 m²/g

Kurve II b : α -Aluminiumoxid mit der spez. Oberfläche 11-12 m²/g

Kurve III b : α -Aluminiumoxid mit der spez. Oberfläche 15 m²/g

2. Adsorption von PVA an Siliciumdioxidoberflächen (Aerosil)

Für die Adsorption an einer SiO_2 -Oberfläche wurde Aerosil (Degussa) mit einer spez. Oberfläche von $227 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet. Zur Messung wurden jeweils 500 mg Aerosil in 140 ml Wasser suspendiert. Dazu wurden in einem Guß zwischen 20 und 300 mg PVA in 60 ml Wasser gegeben, so daß die gesamte Flüssigkeitsmenge 200 ml ergab. Die so erhaltenen Suspensionen wurden 30 min. im zugedeckten Erlenmayerkolben gerührt. Danach wurde der PVA-Gehalt der Gleichgewichtslösungen spektralphotometrisch bestimmt. Dazu wurde 30 min. bei 3000 U/min. zentrifugiert, um das PVA-Aerosil aus der Gleichgewichtslösung zu entfernen. Anschließend war auch hier nötig, die im Zentrifugat enthaltenen Schwebeteilchen, die bei der photometrischen Bestimmung stören würden, durch ein Mikroporfilter zu entfernen.

Die Meßergebnisse sind in der Tab. 40 zusammengestellt. Die Adsorptionen sind in mg PVA pro Gramm Aerosil angegeben.

Tab. 40 Experimentelle Ergebnisse für die Adsorption von PVA an Aerosil

I)			II)		
PVA 300, Hydrol. gr. 97,5-99,5%			PVA 2000, Hydrolysegrad 97,5-99,5 %		
ppm PVA Ausgangs- Konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g SiO_2	ppm PVA Ausgangs- konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g SiO_2
72	10	25	100	8	37
150	42	44	175	10	66
350	200	62	250	35	86
630	420	84	500	190	124
930	680	100	750	385	146
1235	970	106	1000	610	156
1680	1420	104	1250	860	156
			1500	1110	156
Sättigungswert $0,46 \text{ mg}/\text{m}^2$ $= 6,3 \cdot 10^{18} \text{ Monomerein.}/\text{m}^2$			Sättigungswert $0,69 \text{ mg}/\text{m}^2$ $= 9,4 \cdot 10^{18} \text{ Monomerein.}/\text{m}^2$		

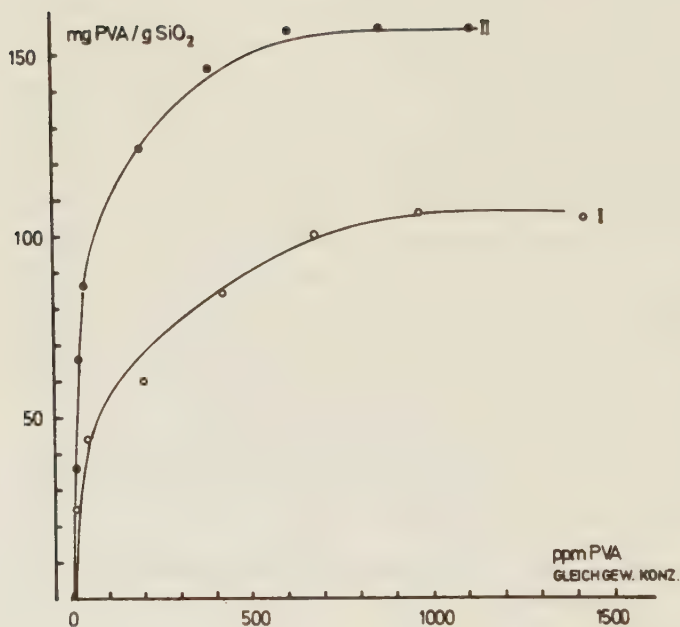


Abb. 62 Adsorption von PVA (Polymerisationsgrad 300 [Kurve I] und 2000 [Kurve II]) an Aerosil. Die adsorbierten PVA-Mengen sind in mg PVA pro Gramm Aerosil angegeben. Adsorptionstemperatur 20°C, Zimmertemperatur.

Die Adsorptionsisothermen (Abb. 62) verlaufen auch hier wieder nach dem 'high Affinity' Typ, und erreichen sehr schnell ein Plateau. Die maximal adsorbierten PVA-Mengen liegen bei 106 mg PVA pro Gramm Aerosil beim PVA 300 (97,5-99,5) und 156 mg pro Gramm Aerosil beim PVA 2000 (97,5-99,5 %).

3. Adsorption von PVA auf Titandioxid (Anatas)

Die Meßergebnisse in Tab. 41 und Abb. 63 ähneln denen mit Aerosil. Auch die Absolutbeträge sind mit 0,46 mg bzw. 0,48 mg pro m² beim PVA 300 und 0,69 bzw. 0,60 mg pro m² beim PVA 2000 nur wenig verschieden.

Tab. 41 Experimentelle Ergebnisse für die Adsorption von PVA an Titandioxid.

PVA 300, Hydrolysegrad 97,5-99,5 % PVA 2000, Hydrolysegrad 97,5-99,5 %

ppm PVA Ausgangs- konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g TiO ₂	ppm PVA Ausgangs- konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g TiO ₂
52,5	14	16	25	10	15
140	45	38	75	35	40
220	90	52	125	72	53
355	180	70	250	150	100
525	295	95	375	260	115
730	490	97	500	380	120
930	690	96	750	630	120

Sättigungswert 0,48 mg/m²
= 6,57 · 10¹⁸ Monomereinheit/m²

Sättigungswert 0,60 mg/m²
= 8,22 · 10¹⁸ Monomereinheit/m²

Beim Vergleich der Adsorptionsmengen fällt auf, daß das Aluminiumoxid pro Flächeneinheit wesentlich weniger bindet als SiO₂ oder TiO₂. Man könnte daraus schließen, daß die PVA-Moleküle auf der Aluminiumoxid-Oberfläche stärker gespreitet sein müssen als auf SiO₂ oder TiO₂. Setzt man voraus, daß in allen Fällen eine dichte Belegung erreicht wird, dann müßte man für TiO₂ und SiO₂ einen beträchtlichen Teil der adsorbierten Mengen in Form von Loops annehmen.

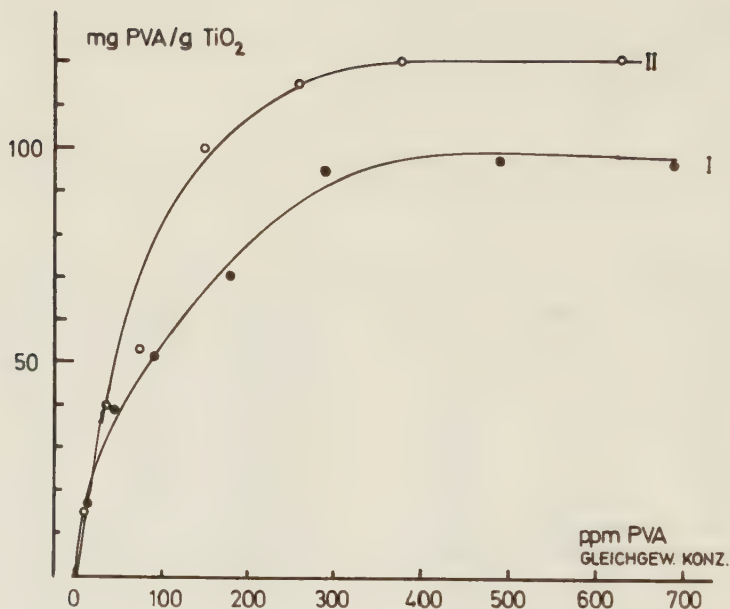


Abb. 63 Adsorption von PVA (Polymerisationsgrad 300 [Kurve I] und 2000 [Kurve II]) an Titandioxid. Die adsorbierten PVA-Mengen sind in mg PVA pro Gramm Titandioxid angegeben. Adsorptionstemperatur 20° C , Zimmertemperatur.

3.1 Deutung der Adsorptionsisothermen für sphärische Adsorptionsmittel

Aus der adsorbierten Menge an Monomereinheiten und der spez. Oberfläche ergeben sich die den Monomereinheiten zur Verfügung stehenden Flächenbereiche. Sie liegen für α -Al₂O₃ -Präparate beim PVA 300

zwischen 41 und 58 $\text{\AA}^2$ pro Monomereinheit und bei PVA 2000 zwischen 26 und 32 $\text{\AA}^2$ pro Monomereinheit. Bei den SiO_2 und TiO_2 -Präparaten sind diese Werte wesentlich kleiner mit 14,3 bis 15,3 $\text{\AA}^2$ pro Monomereinheit bei PVA 300 und 10,8 bis 12,2 $\text{\AA}^2$ pro Monomereinheit bei PVA 2000.

Zum Vergleich lässt sich der Flächenbedarf einer PVA-Einheit aus den physikalischen Daten für PVA berechnen. Die Dichte von PVA wird mit 1,23 bis 1,30 angegeben. Das Molekulargewicht einer PVA-Einheit ist 44. Daraus lässt sich unter der Annahme, daß die Alkylkette 4,0 $\text{\AA}$ dick ist, ein Flächenbedarf von 14,0 bis 14,8 $\text{\AA}^2$ pro Monomereinheit berechnen. Nimmt man für die van-der-Waals Dicke eines gespreiteten PVA-Moleküls nur 3,6 $\text{\AA}$ an, so ergibt sich ein Flächenbedarf von 15,6 bis 16,5 $\text{\AA}^2$ pro Monomereinheit.

Aus einem Vergleich der Flächen folgt, daß die Packung auf der Aluminiumoberfläche wesentlich lockerer sein muß, als im festen PVA. Man könnte deshalb in diesen Fällen zur Deutung Loops heranziehen. Nimmt man allerdings an, daß die OH-Gruppen in direktem Kontakt mit der Oberfläche sind und die Methylgruppen möglichst weit von der Festkörperoberfläche entfernt sind, muß man mit einer mittleren Schichtdicke zwischen 4,9 und 5,3 $\text{\AA}$ rechnen. Der Flächenbedarf einer Monomereinheit nimmt dann einen Wert zwischen 10,6 und 12,1 $\text{\AA}^2$ an und schließt damit die experimentellen Werte ein. Es ergibt sich damit das überraschende Bild, daß zur Deutung der bei der Sättigung adsorbierten PVA-Menge weder Loops noch Tails angenommen werden müssen. Die Annahme von Loops bei der Polymeradsorption stützt sich unter anderem auch stark auf die Zunahme der adsorbierten Menge mit steigendem Molekulargewicht. Eine solche Zunahme wurde auch bei den eigenen Versuchen beobachtet.

Würde man diese Zunahme mit fortschreitendem Einbau von Loops deuten, dann müßte man gleichzeitig postulieren, daß zwischen den Train-Bereichen wesentliche Teile der Oberfläche nicht von Polymeren abgedeckt werden. Man kann die Zunahme der adsorbierten Menge mit

steigendem Molekulargewicht aber auch durch den sinkenden Platzbedarf der einzelnen Monomereinheiten wegen ihrer geringeren thermischen Beweglichkeit deuten. Niedermolekulare Verbände können

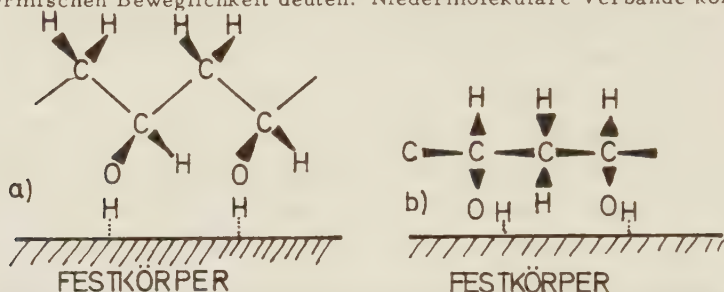


Abb. 64 Orientierungsmöglichkeiten von PVA-Molekülen auf Oberflächen

a) parallele Orientierung der Alkylkettenebene zur Silicatschicht

b) senkrechte Orientierung der Alkylkettenebene zur Silicatschicht

sich auf der Oberfläche besser bewegen, als Polymereinheiten und sich dementsprechend nicht so dicht packen. Um zu einer gesicherten Deutung zu gelangen gibt es zwei Möglichkeiten. Man kann versuchen, die Dicke der Adsorptionsschicht möglichst genau zu messen oder die Temperaturabhängigkeit der Adsorption über einen sehr weiten Bereich möglichst genau zu untersuchen, insbesondere Proben mit niedrigem Molekulargewicht und bei möglichst tiefen Temperaturen. In der vorliegenden Arbeit wurde der erste Weg eingeschlagen. Als Adsorptionsmittel wurden Schichtsilicate verwendet.

4. Adsorption von PVA an kolloidal verteiltem Natriummontmorillonit und Natriumbeidellit in Wasser

Zur Adsorption wurden 125 mg Natriummontmorillonit bzw. Natriumbeidellit in 140 ml Wasser suspendiert und in einem Guß zwischen 20 und 300 mg PVA in 60 ml Wasser zur Silicatsuspension gegeben, so daß das Gesamtvolumen immer 200 ml betrug. Nach einstündigem Rühren wurde zentrifugiert, um das PVA-Schichtsilicat aus der Gleichgewichtslösung zu entfernen (3000 U/min.) . Eine letzte nicht sedimentierte Trübung wurde durch ein Mikroporfilter (0,45 µm) entfernt.

Um sicher zu sein, daß sich unter den gewählten Bedingungen tatsächlich ein Gleichgewicht einstellte, wurde die Zeitabhängigkeit der Adsorption gemessen. Dazu wurden Beidellit Proben nach 6, 15, 30, 60, 120 und 1320 min. zentrifugiert und analytisch untersucht. Beidellit wurde deshalb gewählt, weil bei diesem der Plättchendurchmesser wesentlich größer ist als beim Montmorillonit und daher diffusionsbestimmte Vorgänge längere Zeit benötigen.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 65 zusammengefaßt. Man erkennt daraus, daß bereits nach 20 min. innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der Endwert erreicht wird.

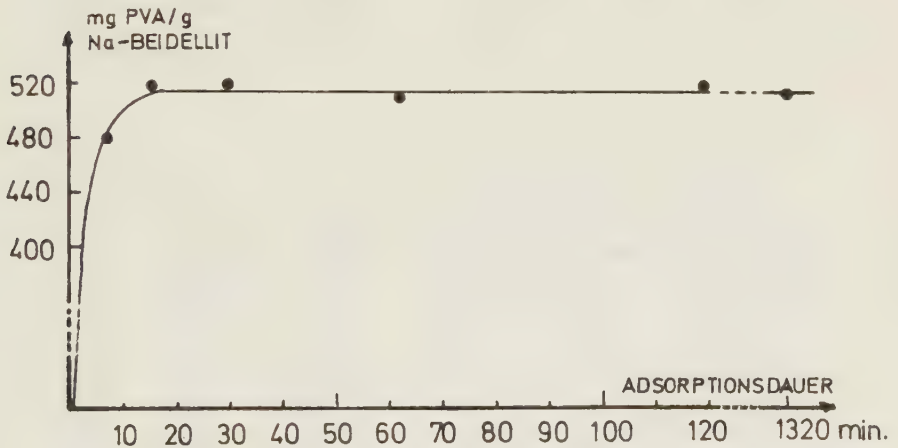


Abb. 65 Adsorptionskinetik von PVA an Natriumbeidellit bei Zimmertemperatur, 20° C.

Tab. 41 Adsorbierte Mengen von PVA (Hydrolysegrad 97,5-99,5 %) in mg pro Gramm Natriummontmorillonit bzw. Natriumbeidellit

Natriummontmorillonit

PVA 300			PVA 2000		
ppm PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	ppm PVA	mg PVA
Ausgangs	im Gleich-	pro g	Ausgangs	im Gleich-	pro g
konzentr.	gewicht	Na-Mont.	konzentr.	gewicht	Na-Mont.
100	0	160	100	26	118
175	0	280	175	40	216
250	50	392	250	70	288
			500	230	352
750	500	400	750	470	448
1000	655	552	1000	630	592
1250	880	672	1250	860	624
1500	1075	680	1500	1100	640

Sättigungswert $0,85 \text{ mg/m}^2$
 $= 11,6 \cdot 10^{18} \text{ Monomerein/m}^2$

Sättigungswert $0,80 \text{ mg/m}^2$
 $= 10,95 \cdot 10^{18} \text{ Monomerein/m}^2$

Natriumbeidellit

PVA 300			PVA 2000		
ppm PVA	ppm PVA	mg PVA	ppm PVA	ppm PVA	mg PVA
Ausgangs	im Gleich-	pro g	Ausgangs	im Gleich-	pro g
konzentr.	gewicht	Na-Beid.	konzentr.	gewicht	Na-Beid.
140	108	53	125	68	93
200	119	120	185	93	147
270	185	135	250	130	190
420	310	170	400	270	211
720	580	220	700	555	245
1220	920	302	1100	915	286
1500	1240	363	1500	1220	380
1800	1500	500	1800	1500	500
5000	4500	500	5000	4500	500

Sättigungswert $0,62 \text{ mg/m}^2$
 $= 8,56 \cdot 10^{18} \text{ Monomerein/m}^2$

Sättigungswert $0,62 \text{ mg/m}^2$
 $= 8,56 \cdot 10^{18} \text{ Monomerein/m}^2$

Tab. 42 Adsorbierte Mengen PVA (Hydrolysegrad 87 %) in mg pro Gramm Natriummontmorillonit bzw. Natriumbeidellit

Natriummontmorillonit

PVA 300

ppm PVA Ausgangs konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g Na-Mont.
100	0	160
175	5	272
250	45	328
500	170	528
750	365	616
1000	600	640
1250	885	640
1500	1100	640

Sättigungswert $0,80 \text{ mg/m}^2$
 $= 9,77 \cdot 10^{18} \text{ Monomereinheit/m}^2$

PVA 2000

ppm PVA Ausgangs konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g Na-Mont.
100	0	152
175	5	272
250	50	320
500	210	464
750	450	480
1000	670	529
1250	870	608
1500	1110	624

Sättigungswert $0,78 \text{ mg/m}^2$
 $= 9,55 \cdot 10^{18} \text{ Monomereinheit/m}^2$

Natriumbeidellit

PVA 300

ppm PVA Ausgangs konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g Na-Beid.
100	85	24
175	90	136
300	136	184
500	300	320
750	550	320
1000	800	320
1250	1050	320
1500	1300	320

Sättigungswert $0,40 \text{ mg/m}^2$
 $= 4,87 \cdot 10^{18} \text{ Monomereinheiten/m}^2$

PVA 2000

ppm PVA Ausgangs konzentr.	ppm PVA im Gleich- gewicht	mg PVA pro g Na-Beid.
106	100	10
175	115	97
250	150	160
550	370	288
800	605	320
950	792	336
1300	1080	352
1800	1250	400

Sättigungswert $0,50 \text{ mg/m}^2$
 $= 6,08 \cdot 10^{18} \text{ Monomereinheit/m}^2$

In den nächsten Abb. 66 und 67 sind die Werte dieser Tabellen in Form von Adsorptionsisothermen dargestellt.

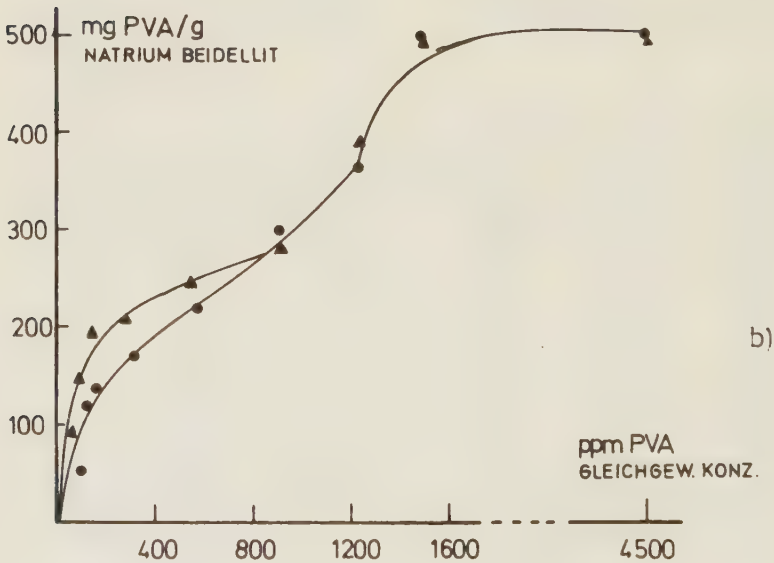
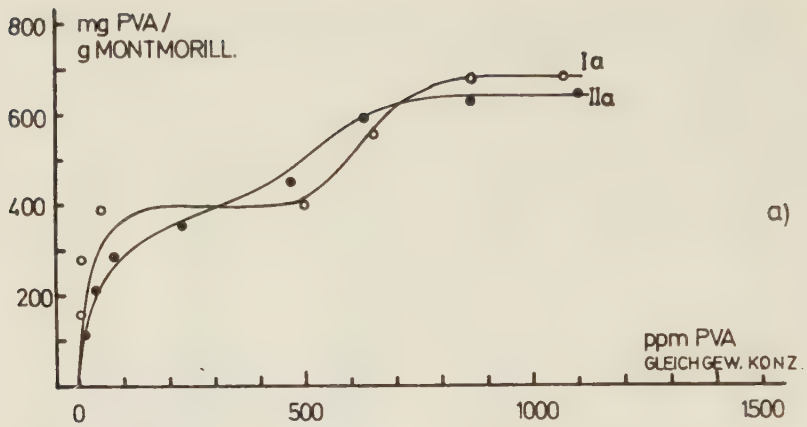


Abb. 66 Adsorption von PVA (Hydrolysegrad 97,5 - 99,5 %) an Natriummontmorillonit und Natriumbeidellit (bei Zimmertemp. 20° C)

a) Natriummontmorillonit: I a) PVA 300 , II a) PVA 2000

b) Natriumbeidellit : - ● - PVA 300, - ▲ - PVA 2000

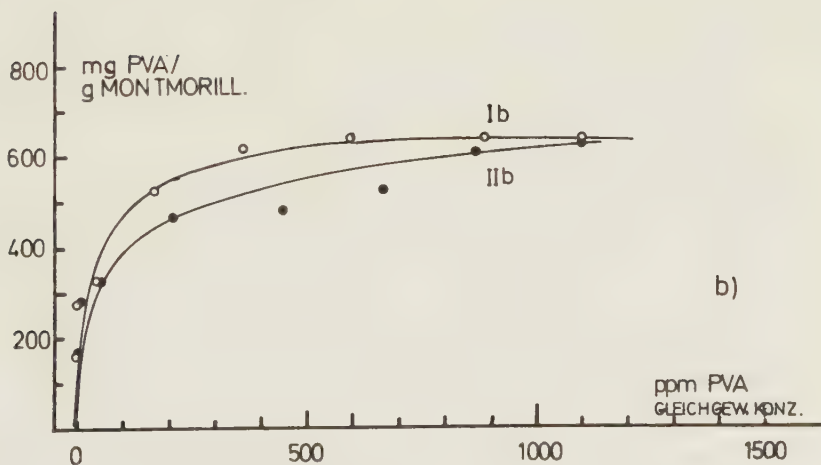
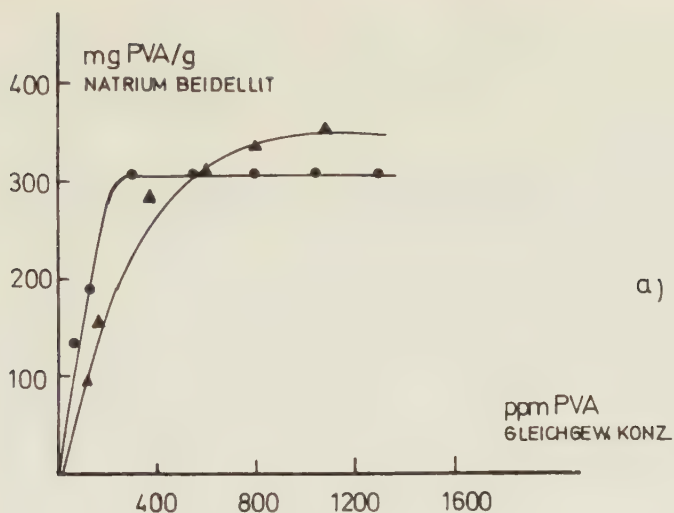


Abb. 67 Adsorption von PVA (Hydrolysegrad 87 %) an Natriummontmorillonit und Natriumbeidellit bei Zimmertemperatur 20° C

a) Natriumbeidellit : I a) PVA 300, II a) PVA 2000

b) Natriummontmorillonit : I b) PVA 300, II b) PVA 2000

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen und der erhaltenen Adsorptionsisothermen sind in den Tab. 41 und 42 und den Abb. 66 und 67 dargestellt. Es zeigt sich, daß der Verseifungsgrad des PVA's die Gestalt der Adsorptionsisothermen stark beeinflusst. Bei einem Hydrolysegrad von 87 % gleichen die Isothermen denen von Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 . Bei praktisch vollständiger Verseifung treten in den Isothermen dagegen jeweils zwei deutliche Stufen auf, die Höhe der zweiten Stufe beträgt ca. 66 bis 70 % der ersten Stufe. Der Polymerisationsgrad hat im Gegensatz zu den Versuchen mit Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 keinen Einfluß auf die in der Sättigung adsorbierte Menge. Unterschiede machen sich bei den Montmorilloniten nur bemerkbar, wenn der Hydrolysegrad geringer ist.

Die formale Irreversibilität der Adsorption von Polymermolekülen hängt mit kinetischen Hemmungen zusammen. Man muß deshalb damit rechnen, daß abhängig von der Reihenfolge der einzelnen experimentellen Schritte unterschiedliche Ergebnisse auftreten. So wurden beispielsweise bei der Wechselwirkung von PVA mit AgJ-Sol unterschiedliche Werte erhalten, je nachdem ob das AgJ-Sol in die PVA-Lösung gegeben wurde oder umgekehrt oder ob zunächst mit der halben Menge des AgJ-Sols ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt wurde und dann die restliche Menge AgJ-Sol zum System gegeben wurde. (28) Im letzten Fall kommt es zur sog. sensibilisierten Flockung. Diese sensibilisierte Flockung wird heute auch technisch ausgenutzt.

Zur Kontrolle der eigenen Ergebnisse wurde daher auch die Reihenfolge der einzelnen Schritte geändert. Dazu wurde einmal die PVA-Lösung langsam und in kleinen Portionen zur Suspension des Natriumbeidellits gegeben, so daß von Anfang an die gesamte zur Adsorption befähigte Oberfläche zur Verfügung stand und über weite Bereiche des Versuches ein PVA-Defizit vorlag. In einer zweiten Reihe wurde die PVA-Lösung vorgelegt und die Suspension des Natriumbeidellits langsam und portionsweise zugegeben. Hierbei war also immer ein

PVA-Überschuß vorhanden und die zur Adsorption befähigte Festkörperoberfläche wurde nur in kleinen Schritten erhöht. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen lieferten beide Versuchsreihen gleiche Werte.

4.1 Röntgenographische Untersuchungen der Schichtsilicate nach der Adsorption von PVA

Die Untersuchungen mit den Schichtsilicaten sollten eine direkte Messung der Dicke der adsorbierten Schicht ermöglichen, wenn beim Ausflocken die Schichten sich parallel zueinander in annähernd gleichen Abständen ordnen.

Die Röntgenuntersuchungen der noch feuchten Proben lieferte keine scharfen Interferenzen. An Stelle einer 001-Interferenz war ein diffuses Schwärzungsmaximum bei kleinen d-Werten zu beobachten. Erst beim langsamen Trocknen der Proben wurde die diffuse Schwärzung schärfer und schließlich zu einer auswertbaren 001-Interferenz mit $d = 13,6 \pm 0,5 \text{ \AA}$, die bei weiterem Trocknen ihre Lage nicht mehr veränderte. Der Schichtabstand lässt für das adsorbierte PVA-Molekül nur eine Schichtdicke zwischen 3,9 und 4,4 $\text{\AA}$ zu. Diesem Wert entspricht eine monomolekulare Schicht flach gespreiteter PVA-Moleküle. In den geordneten Bereichen können daher keine Loops vorliegen. Die PVA-Moleküle müssen in ihrer Gesamtlänge mit den beiden angrenzenden Silicatschichten in direktem Kontakt stehen.

Die Absolutintensität der 001-Interferenzen ist wesentlich geringer als nach der Adsorption eines niedermolekularen Alkohols. Man muß daraus schließen, daß sich ein erheblicher Teil der Schichten nicht mehr parallel ordnen kann und wegen der Adsorption des Polymermoleküls statistisch zueinander orientiert ist.

4.2 Diskussion der Adsorptionsisothermen und Versuch zu ihrer Deutung

Aus den in der Sättigung adsorbierten PVA-Mengen ergeben sich unter Vernachlässigung der Prismenflächen, daß in einer monomolekularen Anordnung der PVA-Moleküle jeder Monomereinheit eine Fläche von

8,6 und 12,6 Å² zur Verfügung stünde. Der größere Wert hiervon entspricht den experimentellen Daten mit Aerosil und TiO₂ (Tab. 43)

Tab. 43 Fläche die einer adsorbierten Monomereinheit auf den untersuchten Proben zur Verfügung steht. Hierbei wird angenommen, daß die PVA-Kettenmoleküle in direktem und ausschließlichem Kontakt mit der Oberfläche stehen. Die berechneten Flächen sind in Å² angegeben.

Adsorbens	PVA 300	PVA 2000	PVA 300	PVA 2000
	97,5-99,5 %	97,5-99,5 %	87 %	87 %
α-Al ₂ O ₃ I	40,7	26,2		
α-Al ₂ O ₃ II	58	28		
α-Al ₂ O ₃ III	52	32,3		
Aerosil	14,4	10,8		
Titandioxid	15,3	12,2		
Na. Montm.	8,61	9,17	10,5	10,5
Na. Beid.	12,6	12,6	20,5	16,4

Der Wert von 8,6 Å ist zu klein und wäre nur mit gefalteten Ketten oder durch einen Anteil von bimolekularen Schichten aus PVA-Molekülen in den kristallinen Bereichen der Schichtsilicate zu deuten.

Die Röntgenaufnahmen liefern zunächst die Aussage, daß in den kristallinen Bereichen nur Monoschichten auftreten und keine Doppelschichten.

Über die Struktur in den nichtkristallinen Bereichen läßt sich keine Angabe machen, die Schichtdicke des adsorbierten PVA's wird aber wesentlich größer sein. Loops sind also durchaus möglich.

Die einer Monomereinheit zur Verfügung stehende Fläche wird zwar etwas größer, wenn man die Prismenflächen mit in die Betrachtung einbezieht. An der Tatsache, daß mehrschichtige PVA-Lagen auftreten müssen, ändert sich dabei nichts. Der Einfluß der Prismenflächen kann allerdings für die Unterschiede in den adsorbierten Mengen von Montmorillonit und Beidellit mit verantwortlich sein. Dem

Absolutbetrag nach unterscheiden sich beide Proben in der Größe ihrer Prismenflächen um ca. $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ($27,9 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $19,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Teilchen des verwendeten Montmorillonit sind aber unregelmäßiger, so daß eine große Randrauigkeit zustande kommt und damit eine Adsorption in Spalten von $n \times 10$ bis $n \times 14 \text{ \AA}$ Höhe wesentlich wird. Man könnte auch daran denken, daß sich die unterschiedliche Packungsdichte der Kationen auf die Adsorption auswirkt. Im Ausgangszustand bilden die austauschfähigen Ionen aber eine diffuse Ionendoppelschicht, die bei der PVA-Adsorption nicht nennenswert zurückgedrängt wird, weil sonst das System flocken müßte. Die Ergebnisse zeigen, daß für ergänzende Untersuchungen die Adsorption des PVA auch unter Bedingungen untersucht werden muß, in denen die Silicate sich nicht in isolierte und voneinander unabhängige Schichten aufteilen können. Dann sollte es möglich sein, amorphe Bereiche ganz zu vermeiden und die adsorbierten Mengen quantitativ mit den gemessenen Schichtabständen in Zusammenhang zu bringen.

4.3 Strukturänderungen der adsorbierten PVA-Moleküle in den kristallinen Bereichen des PVA-Natrium-Beidellits

Um zu prüfen, ob mit dem PVA eventuell größere Mengen Wasser zwischen die Silicateschichten aufgenommen werden, sollte eine Probe nach der Adsorption sorgfältig im Hochvakuum getrocknet werden. Bei einer Wasserabgabe sollte sich der Schichtabstand erniedrigen oder bei Abwesenheit von Wasser konstant bleiben. Völlig überraschend wurde aber eine starke Erhöhung des Schichtabstandes von $13,6$ auf $27,6 \text{ \AA}$ beobachtet. Diese Abstandszunahme ist sowohl an verschiedenen Proben als auch bei abwechselndem Befeuchten und wieder Trocknen reproduzierbar. Zur Deutung stehen zwei Möglichkeiten offen. Man kann annehmen, daß sich die Konformationen der adsorbierten PVA-Moleküle ändern, wobei lange Bereiche der Moleküle sich von den Silicateschichten abheben müssen. Man kann aber auch annehmen, daß

die PVA-Moleküle nicht symmetrisch zu den beiden Silicatschichten adsorbiert sind, sondern sich periodisch unterscheiden. Der Abstand von $27,6 \text{ \AA}$ kann innerhalb der Fehlergrenzen auch annähernd mit zweimal $13,6 \text{ \AA}$ gedeutet werden. Eine sichere Unterscheidung der beiden Möglichkeiten gelang bisher nicht. Die zuerst gegebene Deutung wird aber durch Beobachtungen bei der Einwirkung von Jod und Spuren Wasserdampf gestützt.

Es ist bekannt, daß PVA-Moleküle in Lösung sich unter dem Einfluß von Borsäure zu Helix-Molekülen ordnen und in deren inneren Hohlräumen Jodmoleküle ähnlich wie in der Jodstärke gebunden werden und ähnlich wie dort eine intensive Blaufärbung liefern. Die gleiche Blaufärbung wurde beim PVA-Natrium-Beidellit Komplex mit Jod beobachtet, wenn die im Vakuum getrocknete Probe mit Joddampf behandelt wird. Beim Zutritt von Wasserdampfspuren entwickelt sich dann die blaue Farbe des Jodkomplexes.

Bei der Umwandlung flach liegender PVA-Moleküle im Schichtzwischenraum zu Helixmolekülen muß sich der Schichtabstand erhöhen. Die Verhältnisse sind in der Abb. 68 schematisch dargestellt. Offensichtlich bilden sich nach der Entfernung des Wassers im adsorbierten PVA intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die zu einer Helixstruktur des PVA's führen.

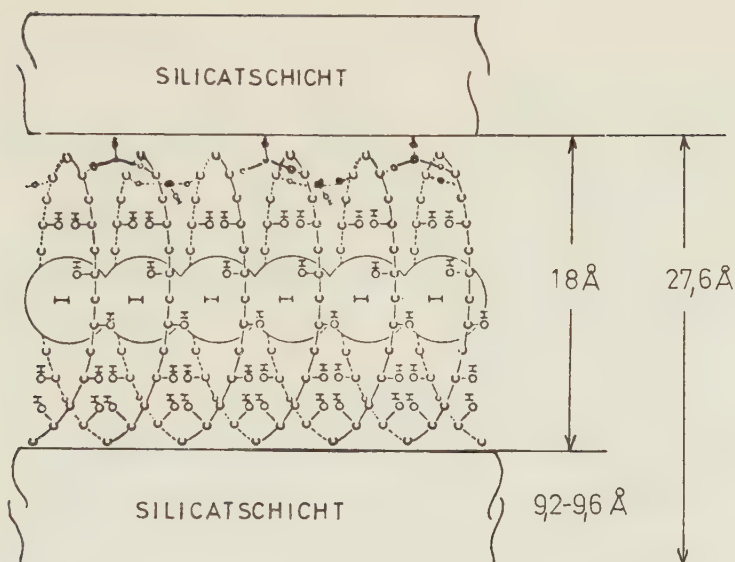


Abb. 68 Schematische Darstellung eines PVA-Natrium-beidellit-Iod Komplexes

E. Literaturverzeichnis

1. Eglinton and Murphy, Organic Geochemistry, Springer-Verlag 1969, 737-775
2. G. Lagaly u. A. Weiss, 'Über die Bildung sequenzisomerer glimmerartiger Schichtsilicate', Z. Naturf. 256, 572-576 (1970 a)
3. A. Weiss, Clays and Clay Minerals, Vol 10, Pergamon Press, 191-224,(1963)
4. 1. Moses 2. Kap. Das Paradies
5. A. Weiss, Angew. Chem. 75, 113-148 (1963)
6. G. Lagaly u. A. Weiss, Inhomogenous Charge Distributions in Mica-Type Layer Silicates. Reunion Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla, Madrid 1970
7. A. Weiss, A. Mehler, G. Koch u. H. Hofmann, Über das Anionenaustauschvermögen der Tonminerale, Z. f. anorg. u. allgem. Chemie, 284, 4-6, 247-271, (1956)
8. Organikum, VEB deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1965)
9. Wacker Broschüre 'Polyviol', Wacker-Chemie GmbH, München
10. M. M. Zwick, J. Appl. Polymer Sci. 9, 2393, (1965)
11. M. M. Zwick, J. Polym. Sci. A-1, 4, 1642, (1966)
12. W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Steinkopf Verlag Darmstadt, 1962
13. J. M. Serratos, Clays and Clay Minerals, Pergamon Press Oxford u. New York, 1966
14. G. Lagaly u. A. Weiss, KZZP, 243, 48 - 55, (1971)
15. D. Cook, Can. J. Chem., Vol. 39, 2009-2024, (1961)
16. Pfirrmann, Lagaly, Weiss, Clays and Clay Minerals, im Druck
17. W. Pechold u. S. Blasenbrey, KZZP, 235, 216-217, (1967)
18. E. G. Cox, Proc. Roy. Soc., 247, 1-21, (1958)
19. E. G. Cox, Proc. Roy. Soc., A, 135, 491, (1932)
20. V. M. Kohzin, Zh. Fiz. Khim. 28, 566, (1954)
21. Bacon, Curry, Wilson, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 279, 98 (1964)

22. Narten, A.H., The J. of Chem. Physics, Vol. 48, 4, 1630, (1968)
23. J. Trotter, Acta Cryst. 12, II, 884, (1959)
24. G. Lagaly u. A. Weiss, KZZP, 237, 1, 266-272, (1972)
25. Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co.
26. A. Weiss, G. Lagaly u. K. Beneke, Zeitschrift für Pflanzen-
ernährung u. Bodenk., 129, 193-202, (1971)
27. E. Jenkel u. B. Rumbach, Z. Elektrochem. 55, 612, (1951)
28. G.J. Fleer, Communications Agricultural University Wageningen
71-20 (1971)
29. C.A.J. Hoeve, J. Chem. Physics, 44, 1505, (1966)
C.A.J. Hoeve, J. Polym. Sci. C 30, 361, (1970)
30. H.L. Frisch u. R. Shimha, Rheologie, Theory and Application,
F.R. Eirich Ed. Vol. 1, Academic Press New York (1956)
A. Silberberg, J. Chem. Phys. 46, 1105, (1967)
A. Silberberg, J. Chem. Phys. 48, 2835, (1968)
31. J. Gregory, Trans. Faraday Soc. 65, 2260 (1969)
32. R.A. Ruehrwein u. D.W. Ward, Soil Sci. 73, 485, (1952)
33. A.S. Michaels, Ind. Eng. Chem. 46, 1485, (1954)

Lebenslauf

Am 4. Dezember 1941 wurde ich als zweiter Sohn der Eheleute Martin Stange und seiner Ehefrau Anna, geb. Schäfer, in Augsburg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschulen in Augsburg und Göggingen, trat ich 1952 in die Oberrealschule in Augsburg ein. Der Wohnungswechsel meiner Eltern nach München und ein Jahr später nach Dachau führte dazu, daß ich wiederholt die Schule wechselte. An der Oberrealschule in Dachau erwarb ich 1961 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1961/62 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im Juli 1964 das Diplomchemiker-Vorexamen ab. Nach Industriepraktikas in den USA und Süd-Afrika kehrte ich an die Universität München zurück und legte im Juli 1968 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Nach einem Sprachkurs an der Universität Caen/Frankreich begann ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Armin Weiss die vorliegende Diplom- und Doktorarbeit.

Seit Januar 1970 wurde ich von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt, seit Juli 1971 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Im März 1973 heiratete ich die Dipl.-Physikerin Birgit Eggers.

